LANE MEDICAL LIBRARY OF
STANFORD UNIVERSITY
300 PASTEUR ROAD
PALO ALTO, CALIFORNIA

# Physikalisch-chemische Untersuchungen

über

# Alkaloide

INAUGURAL-DISSERTATION

**zur Erlangung der Doktorwürde**

einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

zu Tübingen

vorgelegt von

**Paul Mauz**

aus Esslingen

STUTTGART 1904

Von der Fakultät angenommen den 23. April 1904.

Druck der Stuttgarter Vereins-Buchdruckerei.

MEINEN LIEBEN ELTERN

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/physikalischchem0000vari

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. TH. PAUL im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen begonnen und im Kaiserlichen Gesundheitsamt in Berlin zu Ende geführt.

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. phil. et med. TH. PAUL gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen für das mir stets gewährte Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis.


Seite

**I. Zweck der Untersuchung** . . . . . 9—11

**II. Theoretischer Teil** . . . . . 11—34

1. Allgemeines über die Alkaloide als Basen . . . . . 11
2. Elektrolytische Dissoziation eines einsäurigen Alkaloides in wässriger Lösung . . . . . 13
3. Elektrolytische Dissoziation eines zweisäurigen Alkaloides in wässriger Lösung . . . . . 14
4. Vorgänge bei der Neutralisation eines einsäurigen Alkaloides mit Salzsäure . . . . . 16
5. Vorgänge bei der Neutralisation eines zweisäurigen Alkaloides mit Salzsäure . . . . . 21
6. Vorgänge bei der Abscheidung eines Alkaloides in salzsaurer Lösung mittelst Natronlauge . . . . . 24
7. Titration der Alkaloide und die Wahl der Indikatoren . . 26
8. Gleichgewichte zwischen zwei einsäurigen Alkaloiden in wässriger Lösung und bei der Abscheidung zweier Alkaloide aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge . . . . . 30
9. Konstanten, welche für die Kenntnis dieser Vorgänge von Wichtigkeit sind . . . . . 34

**III. Experimenteller Teil** . . . . . 34—140

10. Herstellung von reinem Wasser . . . . . 34
11. Herstellung der Titerflüssigkeiten . . . . . 36
12. Bestimmung des Stickstoffs der Alkaloide . . . . . 38
13. Alkaloide, welche zu den Versuchen verwendet wurden. Herkunft und Reinigung derselben. Verhalten derselben beim Trocknen . . . . . 44
14. Löslichkeitsbestimmungen der Alkaloide in Wasser . . . . 53
15. Bestimmung der Affinitätskonstanten der Alkaloide . . . . 76

Seite

16. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Alkaloidlösungen . . . . . 77
17. Bestimmung der molekularen elektrischen Leitfähigkeit der Alkaloide bei unendlicher Verdünnung . . . . . 96
18. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl- und Wasserstoff-Jons bei $18^0$ und $25^0$ . . . . . 106
19. Berechnung der Affinitätskonstanten der Alkaloide . . 118
20. Fraktionierte Fällungen der Alkaloide . . . . . 121
21. Fraktionierte Fällung eines Alkaloides . . . . . 121
22. Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide . . . . . 126

**IV. Schlusssätze** . . . . . 141—142

# I. Zweck der Untersuchung.

Seit der Entdeckung des ersten Alkaloides durch Sertürner[1]) im Jahre 1805 haben sich bis auf den heutigen Tag die Chemiker mit Vorliebe der Erforschung dieser sehr interessanten Gruppe von Stoffen zugewandt. In der ersten Zeit war man naturgemäss darauf bedacht, neue Basen dieser Art in den Pflanzen aufzufinden. In kaum ein einhalb Dezennien wurden nacheinander die wichtigsten Alkaloide entdeckt. Wenn man nun auch daran ging, die empirische Zusammensetzung derselben zu ermitteln, so war man über die chemische Konstitution derselben lange im Unklaren.

Berzelius[2]) schloss aus der Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens mit dem des Ammoniaks, sie beständen aus Ammoniak, verbunden mit einer indifferenten, die chemische Natur dieser Stoffe nicht beeinflussenden Atomgruppe von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zu der bisweilen auch noch Stickstoff hinzukomme. Liebig[3]) bezeichnete sie als Amidverbindungen, d. h. Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch ein organisches Radikal vertreten sei. Durch die Untersuchungen von A. W. Hofmann und Wurtz, welche zahlreiche organische Basen künstlich darstellten, deren Zusammenhang mit dem Ammoniak nachgewiesen werden konnte, kam man zu der

[1]) Tromsd. J., Pharm. 13. 1. 234; 14. 1. 47; 20. 99.

[2]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie I. Bd., S. 217.

[3]) Liebig, Handwörterbuch der Chemie II. Aufl., II. Bd., Abt. I, S. 690.

Ansicht, dass auch die Alkaloide als teilweise oder ganz substituierte Ammoniake anzusehen seien. Erst in neuerer Zeit ist die chemische Konstitution der Alkaloide teilweise aufgeklärt worden und die Synthese einiger, wie Coniin, Coffein und Theobromin, gelungen.

Aber auch in anderer als rein chemischer Beziehung wurden die Alkaloide zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Bestimmungen des Schmelzpunktes[1]) und der Löslichkeit der Alkaloide in den verschiedensten Lösungsmitteln[2]) wurden wiederholt ausgeführt. Helwig[3]) untersuchte die Kristallformen, welche er durch Sublimation kleiner Mengen der Alkaloide erhielt. Oudemans[4]) und Hesse[5]) beschäftigten sich mit dem Verhalten der Alkaloidlösungen gegen polarisiertes Licht.

Die Methoden, welche zur Bestimmung des Alkaloidgehalts starkwirkender Pflanzen, sowie zur Abscheidung und Isolierung der Alkaloide in der gerichtlich-chemischen Analyse angegeben werden, sind sehr zahlreich. Bei diesen Untersuchungen handelt es sich hauptsächlich um das Lösen, Fällen und Ausschütteln der Alkaloide; es spielen daher die Löslichkeits- und Gleichgewichtsverhältnisse dabei eine grosse Rolle. Da unsere Kenntnis der Stoffe in gelöstem Zustand durch die Fortschritte der physikalischen Chemie in der letzten Zeit wesentlich gefördert wurde, so lag es nahe, diese neueren Anschauungen auch auf das Gebiet der Alkaloide zu übertragen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst untersucht, wie sich die Alkaloide in rein wässriger Lösung verhalten, und welche Gleichgewichte dabei auftreten. Zu einer eingehenderen Behandlung dieser Fragen war vor allem die

[1]) Guy, Pharm. Journ. (1868) 860.

[2]) Hesse, Ann. d. Ch. u. Ph. 176. 205, 257; Mauch, Dissertat. Strassburg (1898); W. Müller, Apotheker-Zeitung 1903, No. 31.

[3]) Helwig, Das Mikroskop in der Toxikologie.

[4]) Ann. d. Ch. u. Ph. 182, 33.

[5]) Ann. d. Ch. u. Ph. 182, 128.

Kenntnis der physikalisch-chemischen Konstanten erforderlich und wurden dieselben für eine Anzahl von Alkaloiden ermittelt. Im Anschluss daran wurden fraktionierte Fällungen der Alkaloide ausgeführt, um zu prüfen, ob die theoretischen Betrachtungen und die mit Hilfe der Konstanten ausgeführten Berechnungen durch den Versuch bestätigt würden.

Die Alkaloide, welche zu den Untersuchungen herangezogen wurden, sind Morphium, Papaverin und Narcotin — Strychnin und Brucin — Chinin und Cinchonin.

# II. Theoretischer Teil.

## 1. Allgemeines über die Alkaloide als Basen.

Die Alkaloide sind Basen, also nach der neueren Auffassung chemische Verbindungen, welche in wässriger Lösung zum Teil in negative Hydroxyl-Jonen und positive Base-Jonen zerfallen. Die Stärke einer Base richtet sich darnach, wieviel von der in Lösung befindlichen Substanz in Jonen zerfällt; je vollständiger dieser Zerfall, je grösser also die Konzentration des Hydroxyl-Jons in äquimolekularen Lösungen ist, desto stärker ist die betreffende Base.

In seinen wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie hat Wilhelm Ostwald[1]) eine Klassifikation der Säuren und Basen nach ihrer Stärke auf Grund ihres elektrolytischen Dissoziationsgrades aufgestellt. Demnach sind starke Basen solche, die unter gewöhnlichen Verhältnissen meist weit über die Hälfte dissoziiert sind. Es gehören hieher die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkali-

[1]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie von W. Ostwald, dritte Auflage, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1901, S. 55.

Metalle, ferner die organischen quarternären Ammoniumverbindungen.

Mässig starke Basen sind Ammoniak und die Aminbasen der Fettreihe, ferner Silberoxyd und Magnesia. Diese sind in wässriger Lösung nicht über 10% dissoziiert.

Schwache Basen mit einer Dissoziation unterhalb eines Prozentes sind die Hydroxyde der zwei- und dreiwertigen Metalle mit Ausnahme der oben genannten, die aromatischen Amine, sowie die meisten Alkaloide.

Ammoniak, welches in wasserfreiem Zustand nach der Formel $NH_3$ zusammengesetzt ist und keine Hydroxylgruppe enthält, lagert in wässiger Lösung eine Molekül Wasser an und geht unter Umwandlung des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen, in Ammoniumhydroxyd ($NH_4OH$) über, dessen Jonen das positive Ammonium-Jon ($\overset{+}{N}H_4$) und das negative Hydroxyl-Jon ($\overset{-}{O}H$) sind, analog den Basen Kaliumhydroxyd (KOH) und Natriumhydroxyd (NaOH).

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \qquad KOH \rightleftarrows \overset{+}{K} + \overset{-}{O}H$$

$$NH_4OH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_4 + \overset{-}{O}H \qquad NaOH \rightleftarrows \overset{+}{N}a + \overset{-}{O}H$$

Das Zeichen $\rightleftarrows$ bedeutet, dass die Konzentrationen der Stoffe auf beiden Seiten miteinander im Gleichgewicht stehen.

Dementsprechend kann man annehmen, dass die Alkaloide Wasser addieren und in positive Alkaloid-Jonen und negative Hydroxyl-Jonen zerfallen. Dies würde sich z. B. für Morphium, welches in festem Zustande die empirische Formel $C_{17}H_{19}NO_3$ besitzt, folgendermassen ausdrücken lassen:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{20}NO_3OH$$

$$C_{17}H_{20}NO_3OH \rightleftarrows C_{17}\overset{+}{H}_{20}NO_3 + \overset{-}{O}H$$

In nachstehenden Betrachtungen soll die elektrolytische Dissoziation der Alkaloide ganz allgemein in folgender Weise dargestellt werden.

$$AlcOH \rightleftarrows \overset{+}{Alc} + \overset{-}{OH}$$

In diesem Schema bedeutet demnach AlcOH das nicht dissoziierte Alkaloid, $\overset{+}{Alc}$ das Alkaloid-Jon in wässriger Lösung.

## 2. Elektrolytische Dissoziation eines einsäurigen Alkaloides in wässriger Lösung.

Nach dieser Auffassung würde die Konstitution der wässrigen Lösung eines einsäurigen Alkaloides durch folgendes Schema zum Ausdruck gebracht werden.

Schema 1.

Elektrolytische Dissoziation eines einsäurigen Alkaloides in wässriger Lösung.

(b) $\overset{+}{Alc}$ $\overset{-}{OH}$ (c)

AlcOH (a)

In diesem Schema bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Hydroxyl-Jon.

In der wässrigen Lösung eines einsäurigen Alkaloides sind demnach drei Stoffe vorhanden: die nicht dissoziierte Alkaloidmolekel, das positive Alkaloid-Jon und das negative Hydroxyl-Jon. Zwischen diesen drei Stoffen besteht ein ganz bestimmtes Gleichgewicht. Es gilt hiebei das von W. Ostwald[1]) für binäre Elektrolyte aufgestellte Gesetz:

Das Produkt der Konzentration der Jonen dividiert durch die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils ist eine Konstante.

[1]) W. Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie 2. 270.

Unter Konzentration versteht man die in der Volumeinheit, dem Liter, enthaltene Menge des Stoffes, ausgedrückt in Grammmolekeln oder Molen. Nach obigem Gesetz besteht demnach zwischen den drei Stoffen die Beziehung:

$$\frac{b \cdot c}{a} = k \qquad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet:

a = Konzentration der nicht dissoziierten Alkaloidmolekel,
b = „ des positiven Alkaloid-Jons,
c = „ des negativen Hydroxyl-Jons,
k = Affinitäts- oder Dissoziationskonstante.

Die Konstante k ist für jeden Stoff eigentümlich und besitzt einen von der Konzentration der wässrigen Lösung unabhängigen Wert. Die Grössen a, b und c sind veränderlich, es muss aber stets obige Gleichung ihre Gültigkeit behalten und ist dieselbe daher für die folgenden Betrachtungen von grundlegender Bedeutung.

## 3. Elektrolytische Dissoziation eines zweisäurigen Alkaloides in wässriger Lösung.

Schema 1 gilt für die elektrolytische Dissoziation eines einsäurigen Alkaloides. Bei zweisäurigen Alkaloiden wie z. B. bei Chinin geht die Dissoziation in etwas anderer Weise vor sich. Wie dies W. Ostwald[1]) bei den zweibasischen Säuren nachgewiesen hat, findet eine stufenweise Dissoziation statt.

Bei einer zweibasischen Säure, wie z. B. der Schwefelsäure, können zwei Atome Wasserstoff in den Jonenzustand übergehen. Dies findet jedoch nicht gleichzeitig, sondern nacheinander statt. Aus $H_2SO_4$ entsteht zuerst $H\bar{S}O_4$ und $\dot{H}$ und erst in zweiter Linie aus $H\bar{S}O_4$ $\bar{S}O_4$ und $\dot{H}$ nach der Gleichung:

[1]) W. Ostwald, J. f. prakt. Chemie. 31, 454 (1885). Zeitschrift f. physik. Chemie. 9, 553 (1892).

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H\overset{-}{S}O_4 + \overset{+}{H}$$

$$H\overset{-}{S}O_4 \rightleftarrows \overset{-}{S}O_4 + \overset{+}{H}$$

Analog kann bei den zweisäurigen Alkaloiden angenommen werden, dass dieselben zwei Hydroxylgruppen besitzen, die nacheinander in den Jonenzustand übergehen können. Es würde sich demnach die Konstitution der wässrigen Lösung eines zweisäurigen Alkaloides durch folgendes Schema ausdrücken lassen.

Schema 2.

Stufenweise elektrolytische Dissoziation eines zweisäurigen Alkaloides in wässriger Lösung.

(d) $\overset{+}{\overset{+}{Alc}}$ $\quad$ $\overset{-}{OH}$ (e)

(b) $Alc\overset{+}{OH}$ $\quad$ $\overset{-}{OH}$ (c)

$Alc\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ (a)

In diesem Schema bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive primäre Alkaloid-Jon,
c = das auf der ersten Dissoziationsstufe gebildete negative Hydroxyl-Jon.
d = das positive sekundäre Alkaloid-Jon,
e = das auf der zweiten Dissoziationsstufe gebildete negative Hydroxyl-Jon.

In der wässrigen Lösung eines zweisäurigen Alkaloides sind demnach vier verschiedene Stoffe vorhanden. Die nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln stehen sowohl mit den primär, als auch mit den sekundär gebildeten Jonen in einem ganz bestimmten Gleichgewicht. Dies wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$\frac{b \cdot (c + e)}{a} = k_1 \qquad (2)$$

$$\frac{d \cdot (e + c)^2}{a} = k_2 \qquad (3)$$

Die sekundäre Dissoziation ist wegen der Konzentration des bereits vorhandenen, bei der primären Dissoziation entstandenen, Hydroxyl-Jons (c) ziemlich gering. Die Dissoziationskonstante $k_2$ ist im allgemeinen bedeutend kleiner als $k_1$. Bei schwach basischen zweisäurigen Alkaloiden kann deshalb die sekundäre Dissoziation in vielen Fällen vernachlässigt werden. Dieselbe kommt jedoch in Betracht bei den Neutralisationsvorgängen mit starken Säuren, von welchen später ausführlicher die Rede sein wird.

Mit Vorteil lassen sich diese Anschauungen auf den Neutralisationsvorgang eines Alkaloides mit Säuren und auf den umgekehrten Fall der Abscheidung eines Alkaloides aus seiner Salzlösung mittelst einer starken Base anwenden.

## 4. Vorgänge bei der Neutralisation eines einsäurigen Alkaloides mit Salzsäure.

Wir gehen am besten aus von einer wässrigen Aufschwemmung des Alkaloides, zu welcher nach und nach Salzsäure gesetzt wird. Die Konstitution einer solchen Aufschwemmung wird im wesentlichen durch das oben aufgestellte Schema 1 veranschaulicht, nur muss noch das am Boden liegende Alkaloid berücksichtigt werden. Man erhält dann folgendes Schema.

Schema 3.

Konstitution der wässrigen Aufschwemmung eines Alkaloides.

$\overset{+}{\text{Alc}}$ $\overset{-}{\text{OH}}$ (b) (c)

Alc OH (a)

festes Alkaloid (d)

In diesem Schema bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Hydroxyl-Jon,
d = das am Boden liegende feste Alkaloid.

Die Beziehungen zwischen den nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln (a) und deren Jonen b und c werden durch die oben aufgestellte Gleichung (1):

$$\frac{b \cdot c}{a} = k$$

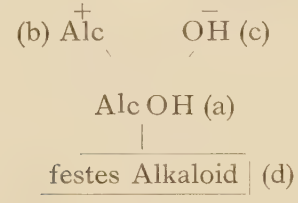
geregelt. Die zwischen dem am Boden liegenden festen Alkaloid (d) und den in Lösung befindlichen Alkaloidmolekeln (a) durch den Löslichkeitskoeffizienten des betreffenden Alkaloides. Für den Gleichgewichtszustand ist es gleichgültig, wie gross die Menge des am Boden liegenden Alkaloides ist. Von Einfluss ist es jedoch, ob das Alkaloid amorph oder krystallinisch vorliegt. Form und Grösse der Krystalle spielen eine grosse Rolle. So sind sehr fein pulverisierte, krystallinische Stoffe, wie W. Ostwald[1]) gezeigt hat, unter sonst gleichen Bedingungen löslicher als grobkörnige.

Setzt man nun zu der wässrigen Aufschwemmung eines Alkaloides Salzsäure, welche als starke Säure sehr weitgehend in das negative Chlor-Jon und positive Wasserstoff-Jon dissoziiert ist, so sind ausser den nicht dissoziierten Chlorwasserstoffmolekeln vor allem noch diese beiden Jonen in der Lösung, wie aus folgendem Schema hervorgeht.

[1]) W. Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie 34, 495 (1900), Vergl. G. A. Hulett, Zeitschrift f. phys. Chemie 37, 385.

Schema 4.

Darstellung des Anfangszustandes bei der Neutralisation eines einsäurigen Alkaloides mit Salzsäure.




In diesem Schema bedeutet:

a = das nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Hydroxyl-Jon,
d = das am Boden liegende feste Alkaloid,
e = das nicht dissoziierte Chlorwasserstoffmolekel,
f = das positive Wasserstoff-Jon,
g = das negative Chlor-Jon,

Der Neutralisationsvorgang spielt sich in folgender Weise ab: Durch das Hinzutreten des Wasserstoff-Jons (f) wird das Gleichgewicht, welches zwischen den Stoffen a, b, c und d in der wässrigen Lösung vorhanden war, gestört. Das Hydroxyl-Jon (c) tritt mit dem Wasserstoff-Jon (f) zu dem nur sehr wenig dissoziierten Wasser [1]) zusammen. Da die Konzentration des Hydroxyl-Jons (c) durch die Gleichung:

$$\frac{b \cdot c}{a} = k$$

geregelt wird, muss dasselbe in dem Masse, wie es mit dem Wasserstoff-Jon (f) zu nicht dissoziiertem Wasser zusammentritt, durch die Dissoziation der nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln (a) ergänzt werden. Die Konzentration

[1]) Die Dissoziationskonstante des Wassers beträgt bei 25° $1 \cdot 2 \cdot 10^{-14}$ und ist demnach das reine Wasser an Wasserstoff und Hydroxyl-Jonen je ein Zehnmilliontel normal.

der nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln wird ihrerseits durch sich auflösendes festes Alkaloid konstant erhalten, bis schliesslich nach Zusatz einer äquivalenten Menge Salzsäure sämtliches Alkaloid in Lösung gegangen ist. Das Hydroxyl- und Wasserstoff-Jon ist schliesslich bis auf die durch die Dissoziationsverhältnisse des Wassers bedingte geringe Menge verschwunden und enthält die Lösung demnach im wesentlichen neben etwas nicht dissoziierten salzsauren Alkaloidmolekeln nur noch das positive Alkaloid-Jon und das negative Chlor-Jon.

Schema 5.

Endzustand der Neutralisation eines einsäurigen Alkaloides mit Salzsäure.

$$\overset{+}{\text{Alc}} \qquad \overset{-}{\text{Cl}} \text{ (c)}$$

(b)

Alc Cl (a)

In diesem Schema, welches zunächst für stärker basische Alkaloide gilt, sind die nach der Neutralisation noch gebliebenen OH- und H-Jonen der Übersichtlichkeit halber unberücksichtigt geblieben, es bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Molekel des salzsauren Alkaloides,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Hydroxyl-Jon.

Dieser Endzustand wird jedoch nicht bei allen Alkaloiden erreicht. Ist die Dissoziationskonstante des Alkaloides sehr klein, so tritt, wie dies auch bei anderen schwachen Basen, wie z. B. Anilin, Koffein u. s. w. der Fall ist, keine vollständige Salzbildung ein.

Wenn nämlich die Dissoziationskonstante der Base unter einen gewissen Betrag herabgeht, so bleibt die Jonenspaltung derselben während des Neutralisationsvorganges bei einem bestimmten Punkte, welcher von dieser Dissoziationskonstante, der Stärke der Säure und

der Konzentration der Lösung abhängig ist, stehen und damit ist der Endzustand der Neutralisation erreicht.[1]) Derselbe wird durch folgendes Schema veranschaulicht.

Schema 6.

Endzustand der Neutralisation eines schwach basischen Alkaloides mit der äquivalenten Menge Salzsäure.

$$(c)\ \overset{-}{Cl} \qquad \overset{+}{Alc}\ (b) \qquad\qquad (g)\ \overset{-}{OH} \qquad \overset{+}{H}\ (f)$$

$$Alc\,Cl\ (a) \qquad\qquad Alc\,OH\ (d) \qquad\qquad HOH\ (e)$$

Um dieses Schema übersichtlicher zu gestalten, ist der nicht dissoziierte Anteil der Salzsäure, welcher wegen der Stärke dieser Säure nur sehr gering ist, weggelassen worden. Es bedeutet:

a = das nicht dissoziierte Molekel des salzsauren Alkaloids,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Chlor-Jon,
d = das nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
e = das nicht dissoziierte Wassermolekel,
f = das positive durch Dissoziation des Wassers entstandene Wasserstoff-Jon,
g = das negative durch Dissoziation des Wassers entstandene Hydroxyl-Jon.

In einer solchen Lösung bestehen demnach 3 Gleichgewichte. Dies wird noch anschaulicher, wenn obiges Schema 6 in folgender Weise zerlegt wird:

$$1)\ \overset{+}{Alc}\ (b)\ \ \overset{-}{Cl}\ (c) \qquad Alc\,Cl\ (a)$$

$$2)\ \overset{+}{Alc}\ (b)\ \ \overset{-}{OH}\ (g) \qquad Alc\,OH\ (d)$$

$$3)\ H\ (f)\ \ OH\ (g) \qquad HOH\ (e)$$

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Dissoziation der Base durch die Anwesenheit des Neutralsalzes infolge der Bildung von Base-Jonen sehr erheblich zurückgedrängt wird.

Die Gleichgewichte, welche in einer solchen Lösung bestehen, sind:

1. Zwischen dem Alkaloid-Jon (b), dem Chlor-Jon (c) und dem nicht dissoziierten salzsauren Alkaloidmolekel (a).

2. Zwischen dem Alkaloid-Jon (b), dem Hydroxyl-Jon (g) und dem nicht dissoziierten Alkaloidmolekel (d).

3. zwischen dem Wasserstoff-Jon (f), dem Hydroxyl-Jon (g) und dem nicht dissoziierten Wassermolekel (e).

Ausserdem besteht 4. noch ein Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoff-Jon, dem Chlor-Jon und dem nicht dissoziierten Chlorwasserstoffmolekel. Dieses Gleichgewicht ist aus den oben angegebenen Gründen in dem Schema weggelassen worden.

Die Gleichgewichte 1 und 4 entsprechen denen der stark dissoziierten Stoffe. Bei 2 gilt das schon des öfteren angeführte von W. Ostwald aufgestellte Gesetz und ist:

$$\frac{b \cdot g}{d} = k_1$$

Bei 3 kommt die Dissoziationsgleichung des Wassers in Betracht und ist dieselbe $f \cdot g = k_2 = 0{,}64 \cdot 10^{-14}$ bei $18^0$.[1])

Mit Hilfe dieser beiden letzten Gleichungen kann der Grad der Hydrolyse des Salzes ermittelt werden. Derselbe ist in erster Linie abhängig von dem Verhältnis der Dissoziationskonstante des Alkaloides und der des Wassers. Je schwächer das in dem Salz enthaltene Alkaloid ist, je kleiner seine Dissoziationskonstante, desto grösser ist die hydrolytische Spaltung.

## 5. Vorgänge bei der Neutralisation eines zweisäurigen Alkaloides mit Salzsäure.

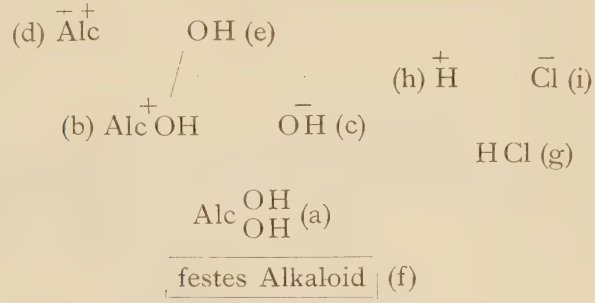
Wie wir bei der Darstellung des Vorganges der elektrolytischen Dissoziation eines zweisäurigen Alkaloides in wässriger Lösung gesehen haben, findet bei diesem eine stufenweise Dissoziation statt.

[1]) Kohlrausch und Heydweiler, Wied. Ann. 53. 209. Zeitschrift f. phys. Chemie 14, 317 (1894).

Im allgemeinen entspricht die primäre Dissoziation der eines stärker basischen, die sekundäre der eines schwach basischen Alkaloides und demgemäss gestaltet sich auch der Neutralisationsvorgang.

Schema 7.

Darstellung des Anfangszustandes bei der Neutralisation eines zweisäurigen Alkaloides mit Salzsäure.




In diesem Schema bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive primäre Alkaloid-Jon,
c = das auf der ersten Dissoziationsstufe gebildete negative Hydroxyl-Jon,
d = das positive sekundäre Alkaloid-Jon,
e = das auf der zweiten Dissoziationsstufe gebildete negative Hydroxyl-Jon,
f = das am Boden liegende feste Alkaloid,
g = die nicht dissoziierte Chlorwasserstoffmolekel,
h = das positive Wasserstoff-Jon,
i = das negative Chlor-Jon.

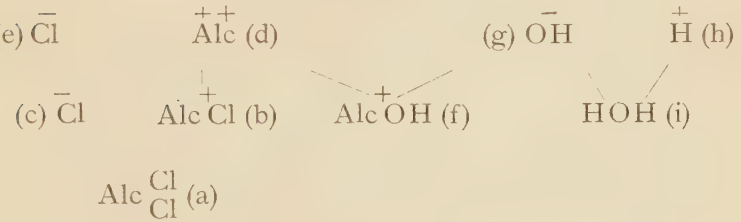
Setzen wir zu dieser wässrigen Aufschwemmung zuerst die Hälfte der äquivalenten Menge Salzsäure, so wird der oben bei der Neutralisation eines einsäurigen stärker basischen Alkaloides beschriebene Vorgang eintreten. Das positive Wasserstoff-Jon (h) wird mit dem

primär gebildeten negativen Hydroxyl-Jon (c) zu nicht dissoziiertem Wasser zusammentreten.

Infolge der Verminderung des Hydroxyl-Jons (c) schreitet die sekundäre Dissoziation des primär gebildeten positiven Alkaloid-Jons (b), welche bisher nur sehr geringfügig war, weiter. Das zwischen dem sekundären Alkaloid-Jon (d), dem sekundären Hydroxyl-Jon (e) und dem primären Alkaloid-Jon (b) bestehende Gleichgewicht wird gestört und es wird das sekundär gebildete Hydroxyl-Jon (e) durch das mit der Salzsäure hinzukommende Wasserstoff-Jon (h) fortschreitend in nicht dissoziiertes Wasser übergeführt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, welcher von der Affinitätskonstante des Alkaloides abhängt. Dieser Gleichgewichtszustand kann schematisch in folgender Weise dargestellt werden.

Schema 8.

Endzustand der Neutralisation eines zweisäurigen Alkaloides.




In diesem Schema bedeutet:[1])

a = die nicht dissoziierte Molekel des salzsauren Alkaloides,

b = das positive primäre Jon des salzsauren Alkaloides,

c = das auf der ersten Dissoziationsstufe gebildete negative Chlor-Jon,

d = das positive sekundäre Alkaloid-Jon (zweiwertig),

[1]) Um dieses Schema übersichtlicher zu gestalten, ist der nicht dissoziierte Anteil der Salzsäure weggelassen worden.

e = das auf der zweiten Dissoziationsstufe gebildete negative Chlor-Jon,
f = das durch Hydrolyse entstandene Alkaloid-Jon,
g = das negative, durch Dissoziation des Wassers entstandene Hydroxyl-Jon,
h = das positive Wasserstoff-Jon,
i = die nicht dissoziierte Wassermolekel.

Umgekehrt können wir nun in ähnlicher Weise die Abscheidung eines Alkaloides in salzsaurer Lösung mittelst einer starken Base z. B. Natronlauge darstellen.

## 6. Vorgänge bei der Abscheidung eines Alkaloides in salzsaurer Lösung mittelst Natronlauge.

Wenn zu der Lösung des salzsauren Salzes eines Alkaloides Natronlauge hinzugefügt wird, so wird umgekehrt das Alkaloid in Freiheit gesetzt. Dies geht in folgender Weise vor sich. Die Lösung des salzsauren Alkaloides enthält, wie aus den vorhergehenden Betrachtungen ersichtlich ist, neben den in geringer Menge vorhandenen nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln das positive Alkaloid-Jon und negative Chlor-Jon. Durch Zusatz von Natronlauge kommen das positive Natrium-Jon und negative Hydroxyl-Jon hinzu. Dieser Zustand wird durch folgendes Schema veranschaulicht.

Schema 9.

Darstellung des Anfangszustandes der Abscheidung eines Alkaloides in salzsaurer Lösung durch Natronlauge.

$\overset{+}{\text{Alc}}$ (b) $\overset{-}{\text{Cl}}$ (c) $\overset{-}{\text{OH}}$ (e) $\overset{+}{\text{Na}}$ (f)

Alc Cl (a) Na OH (d)

In diesem Schema bedeutet:
a = die nicht dissoziierte Molekel des salzsauren Alkaloides,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Chlor-Jon,
d = das nicht dissoziierte Natriumhydroxydmolekel,
e = das negative Hydroxyl-Jon,
f = das positive Natrium-Jon.

Das negative Hydroxyl-Jon tritt mit dem positiven Alkaloid-Jon wegen der geringen Dissoziation des Alkaloides zu nicht dissoziiertem Molekel zusammen, wodurch obiges Schema folgende Änderung erfährt.

Schema 10.

Darstellung der Abscheidung eines Alkaloides in salzsaurer Lösung durch Natronlauge bis zur Abscheidung des festen Alkaloides.

$$(c)\ \overline{Cl} \qquad \overset{+}{Alc}\ (b) \qquad OH\ (e) \qquad Na\ (f)$$

$$Alc\,Cl\ (a) \qquad Alc\,OH\ (g) \qquad Na\,OH\ (d)$$

Die Buchstaben bedeuten dasselbe wie im vorhergehenden Schema 9. Die nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln werden durch den Buchstaben g bezeichnet.

Bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird sich festes Alkaloid ausscheiden, sobald die Löslichkeitsgrenze der nicht dissoziierten Molekeln erreicht ist.

Schema 11.

Darstellung der Ausfällung eines Alkaloides aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge.

(c) Cl  Alc (b)  OH (e)  H (f)

Alc Cl (a)  Alc OH (g)  Na OH (d)

festes Alkaloid (h)

Nach Hinzufügung der äquivalenten Menge Natronlauge ist der Endzustand erreicht. Das Alkaloid hat sich nach Massgabe seiner Löslichkeit in fester Form ausgeschieden. In der Lösung sind folgende Stoffe enthalten:

Schema 12.

Endzustand der Ausfällung eines Alkaloides aus saurer Lösung durch Natronlauge.

(b) $\overset{+}{\text{Alc}}$ $\overset{-}{\text{OH}}$ (c) (e) $\overset{-}{\text{Cl}}$ $\overset{+}{\text{Na}}$ (f)

Alc OH (a) Na Cl (d)

festes Alkaloid (g)

In diesem Schema sind die geringen Mengen nicht dissoziierter Natronlauge und Alkaloidhydrochlorid, welche auch nach Erreichung des Endzustandes noch vorhanden sind, der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Es bedeutet:

a = nicht dissoziierte Alkaloidmolekel,
b = das positive Alkaloid-Jon,
c = das negative Hydroxyl-Jon,
d = nicht dissoziierte Chlornatriummolekel,
e = das negative Chlor-Jon,
f = das positive Natrium-Jon,
g = das ausgeschiedene feste Alkaloid.

Ganz analog werden sich die Vorgänge bei der Abscheidung eines zweisäurigen Alkaloides gestalten.

## 7. Titration der Alkaloide und die Wahl der Indikatoren.

Bei der Titration einer Base mit einer Säure ist die erste Bedingung, dass bei der Neutralisation eine möglichst vollständige Salzbildung stattfindet, d. h. dass das Hydroxyl-Jon mit dem durch die Salzsäure hinzukommenden Wasserstoff-Jon möglichst vollständig zu nicht dissoziiertem Wasser zusammentritt. Je vollständiger dies geschieht, um so

deutlicher kann der Endpunkt der Neutralisation d. h. der geringste Überschuss des Wasserstoff-Jons mit Hilfe eines geeigneten Indikators erkannt werden.

Wie aus den Betrachtungen bei der Neutralisation eines Alkaloides mit Salzsäure hervorgeht, findet eine vollständige Salzbildung nur bei den stärker basischen Alkaloiden statt. Da die Salze der schwach basischen Alkaloide mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten sind, bleiben auch nach Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure noch Hydroxyl-Jonen in der Lösung und erst wenn ein grösserer Überschuss von Säure zugesetzt wird, kann das Wasserstoff-Jon seinen spezifischen Einfluss auf den Indikator geltend machen.

Infolgedessen pflegt der Farbenumschlag nicht plötzlich einzutreten, sondern es entsteht eine Mischfarbe, welche die Schärfe der Titration mehr oder weniger beeinträchtigt. Um diesen Übelstand auf ein möglichst geringes Mass herabzusetzen, ist es erforderlich, die zur Titration benützte Säure, den Indikator, die Konzentration und andere Versuchsbedingungen, dem jeweiligen Falle anzupassen. Über die hiefür massgebenden Gesichtspunkte soll nachstehend einiges ausgeführt werden.

Soll ein Farbstoff als Indikator Verwendung finden, so muss er entweder saurer oder basischer Natur sein, er muss in dissoziiertem Zustand eine andere Farbe besitzen als in nicht dissoziiertem. Starke Basen oder Säuren sind als Indikatoren ausgeschlossen, da dieselben schon sehr weitgehend dissoziiert sind und demnach bei ihrer Salzbildung keine Änderung der Farbe mehr eintritt. Die gebräuchlichsten Indikatoren sind sämtlich Säuren von schwachem bis mittlerem Dissoziationsgrad.

Auf Grund der von W. Ostwald[1]) aufgestellten Theorie der Indikatoren ist es zweckmässig, bei der Titration von Basen als Indikator eine um so stärkere Säure

[1]) W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie III. Auflage 1901, S. 117.

anzuwenden, je schwächer die zu titrierende Base ist. Ausserdem ist es erforderlich, zur Titration eine möglichst starke Säure zu verwenden und die Lösung nicht zu stark zu verdünnen. Den in der Alkalimetrie vielfach benutzten Indikator Phenolphtalein, welcher eine sehr schwache Säure ist, kann man demnach im allgemeinen für die Titration der Alkaloide als nicht geeignet bezeichnen. Hingegen ist Methylorange oder Jodeosin, welche mittelstarke Säuren sind, bei der Titration vieler Alkaloide brauchbar. Diese mit der Erfahrung im Einklang stehenden Ergebnisse lassen sich in folgender Weise erklären.

Das Phenolphtalein löst sich in Wasser farblos auf. Es ist in wässriger Lösung als sehr schwache Säure überaus wenig dissoziiert. Setzen wir nun hiezu etwas Kalilauge, so wird das Kaliumsalz des Phenolphtaleins gebildet, und da dieses Salz sehr stark dissoziiert ist, so enthält die Lösung das Phenolphtalein-Jon, welches intensiv rot gefärbt ist. Durch Zusatz eines Tropfens $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge sieht die Lösung tiefrot aus. Wird nun aber zu der wässrigen farblosen Lösung von Phenolphtalein Ammoniak zugesetzt, welches ca. 100 mal schwächer als Kalilauge ist, so färbt sich die Flüssigkeit nur rötlich und es muss schon ein ziemlicher Überschuss von Ammoniak vorhanden sein, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt ist. Bei noch schwächeren Basen, wie bei den meisten Alkaloiden wird kaum eine Rotfärbung eintreten, da dieselben mit der ebenfalls schwachen Säure kein Salz mehr zu bilden vermögen. Umgekehrt dagegen genügt schon ein ganz geringer Überschuss einer Säure, wenn auch einer schwachen, um die sehr wenig dissoziierte Säure entstehen zu lassen und dadurch wieder eine farblose Lösung zu erhalten. Phenolphtalein ist daher überall da anwendbar, wo Säuren mit starken Basen titriert werden sollen, besonders in der Acidimetrie. Methylorange und Jodeosin dagegen sind mittelstarke Säuren und bilden auch mit

schwachen Basen noch gut dissoziierte Salze. Der Farbenumschlag kann demnach noch deutlich wahrgenommen werden. Zur Titration der Alkaloide hat sich besonders Jodeosin bewährt und wurde dasselbe auch hier benützt. Seine Wirkungsweise als Indikator lässt sich folgendermassen veranschaulichen.[1])

Die Lösung des nicht dissoziierten Jodeosins sieht orangefarben aus, das Jodeosin-Jon hat eine rosarote Farbe. Da das Jodeosin als stärkere Säure schon weitgehend dissoziiert ist, so ist selbst bei Zusatz einer starken Säure, wie Salzsäure, der Umschlag von rosa in orange unscharf. Es müsste ein ziemlicher Überschuss von Salzsäure vorhanden sein, um das Jodeosin in nicht dissoziierten Zustand überzuführen. Dies wird dadurch vermieden, dass auf die wässrige Lösung Äther geschichtet und dann erst unter kräftigem Umschütteln mit Salzsäure titriert wird. Es geht nun bei Zusatz von Salzsäure das durch die Rückdrängung der Dissoziation gebildete und im Wasser sehr schwer lösliche nicht dissoziierte Jodeosin zum grössten Teil in den Äther. Durch eine Spur überschüssiger Salzsäure wird dann die wässrige Lösung farblos. Durch Zusatz von Base geht umgekehrt das Jodeosin wieder in den Jonenzustand über, die wässrige Lösung wird rosarot.

Durch Zusatz von Äther wird demnach erreicht, dass schon bei geringstem Überschuss von Salzsäure ein scharfer Umschlag eintritt.

Schliesslich sollen hier noch kurz die Gleichgewichte erörtert werden, welche zwischen zwei einsäurigen Alkaloiden auftreten, da dieselben für das Verständnis der Vorgänge bei der Abscheidung und fraktionierten Fällung in Lösungen, welche beide Alkaloide gleichzeitig enthalten, von ausschlaggebender Bedeutung sind.

[1]) Th. Paul, Die chemischen Untersuchungsmethoden des deutschen Arzneibuches, S. 48.

## 8. Gleichgewichte zwischen zwei einsäurigen Alkaloiden in wässriger Lösung und bei der Abscheidung zweier Alkaloide aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge.

Die Konstitution einer wässrigen Lösung zweier Alkaloide wird durch folgendes Schema veranschaulicht.

Schema 13.

Konstitution einer wässrigen Lösung zweier einsäuriger Alkaloide.

$$(b)\ \overset{+}{Alc_1} \qquad \overset{-}{OH}\ (c) \qquad\qquad (f)\ \overset{-}{OH} \qquad \overset{+}{Alc_2}\ (e)$$

$$Alc_1 OH\ (a) \qquad\qquad Alc_2 OH\ (d)$$

In diesem Schema bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Molekel des ersten Alkaloides,
b = das positive Jon des ersten Alkaloides,
c = das durch Dissoziation des ersten Alkaloides gebildete negative Hydroxyl-Jon,
d = die nicht dissoziierte Molekel des zweiten Alkaloides,
e = das positive Jon des zweiten Alkaloides,
f = das durch Dissoziation des zweiten Alkaloides gebildete negative Hydroxyl-Jon.

Wie schon auf Seite 14 auseinandergesetzt wurde, besteht für die Dissoziation eines jeden Alkaloides die Gleichung (1):

$$\frac{b \cdot c}{a} = k$$

und diese bleibt auch bestehen, wenn sich zwei oder mehrere Alkaloide in derselben Lösung befinden. Demnach gelten im vorliegenden Falle folgende beide Gleichungen, in denen sich das Produkt der Jonen aus der Konzentration des betreffenden Alkaloid-Jons und aus der Konzentration des gemeinsamen Hydroxyl-Jons (c und f) zusammensetzt.

$$\frac{b \cdot (c + f)}{a} = k_1 \qquad (4) \qquad\qquad \frac{e\,(f + c)}{d} = k_2 \qquad (5)$$

In allen Fällen, in denen ein gemeinsames Jon in der Lösung vorhanden ist — in diesem Fall das OH-Jon — findet eine gegenseitige mehr oder weniger starke Beeinflussung der Dissoziation jedes der Alkaloide statt. Sind die beiden Alkaloide gleich stark, so wird die Dissoziation eines jeden um den gleichen Betrag verringert; ist dagegen ein Alkaloid stärker als das andere, so wird die Dissoziation des letzteren zurückgedrängt und zwar um so mehr, je stärker die Dissoziation des ersteren ist.

Diese Beeinflussung der Dissoziation macht sich auch geltend bei der Abscheidung zweier Alkaloide aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge. Dabei ist noch folgendes zu berücksichtigen. In der salzsauren Lösung zweier Alkaloide befinden sich neben dem gemeinsamen Chlor-Jon zweierlei Alkaloid-Jonen, wie dies folgendes Schema veranschaulicht.

Schema 14.

Konstitution einer salzsauren Lösung zweier Alkaloide.

(b) $\overset{+}{\mathrm{Alc}}_1$ $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ (c) (e) $\overset{+}{\mathrm{Alc}}_2$ $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ (f)

$\mathrm{Alc}_1\,\mathrm{Cl}$ (a) $\mathrm{Alc}_2\,\mathrm{Cl}$ (d)

In diesem Schema bedeutet:

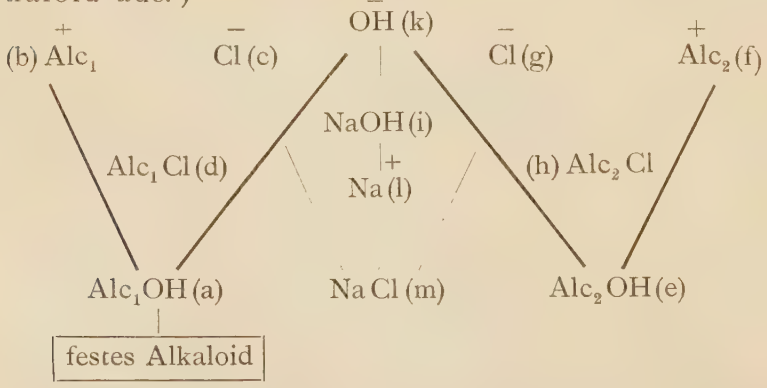
a = die nicht dissoziierte Molekel des ersten salzsauren Alkaloides,
b = das positive Jon des ersten Alkaloides,
c = das durch Dissoziation des ersten Alkaloides gebildete negative Chlor-Jon,
d = die nicht dissoziierte Molekel des zweiten salzsauren Alkaloides,
e = das positive Jon des zweiten Alkaloides,
f = das durch Dissoziation des zweiten Alkaloides gebildete negative Chlor-Jon.

Kommen zu dieser Lösung Hydroxyl-Jonen in Form dissoziierter Natronlauge hinzu, so treten dieselben mit den Alkaloid-Jonen zu nicht dissoziierten Alkaloidmolekeln zusammen und es entstehen bei genügendem Zusatz von Hydroxyl-Jonen Fällungen beider Alkaloide. Inwieweit das eine oder das andere Alkaloid daran teil hat, hängt einmal von dem Dissoziationsgrad und zum andern von der Löslichkeit des Alkaloides ab. Im allgemeinen wird das Alkaloid mit geringerem Dissoziationsgrad und geringerer Löslichkeit zuerst ausfallen. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass die schwerer lösliche Base an zweiter Stelle ausfällt, wenn ihre Dissoziationskonstante wesentlich grösser ist, als die der leichter löslichen Base. Unter besonderen Umständen können beide Alkaloide auch gleichzeitig ausfallen. Im allgemeinen wird sich der Vorgang so abspielen, dass sich zuerst das eine und dann das andere Alkaloid ausscheidet. Diese Vorgänge werden durch folgende Schemata veranschaulicht.

Schema 15.

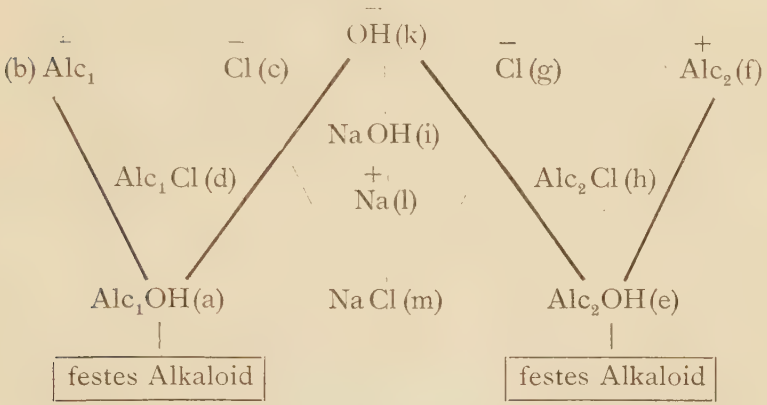
Abscheidung zweier einsäuriger Alkaloide aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge.

1. Phase: Es fällt zunächst nur das eine Alkaloid aus.[1])




[1]) Die dicken Striche bezeichnen die in erster Linie in Betracht kommende Dissoziation der beiden Alkaloide.

2. Phase: Das andere Alkaloid beginnt sich ebenfalls auszuscheiden.[1])




In diesen beiden Schemata bedeutet:

a = die nicht dissoziierte Molekel des einen Alkaloides,
b = das positive Alkaloid-Jon des einen Alkaloides,
c = das durch Dissoziation des einen salzsauren Alkaloides gebildete negative Chlor-Jon,
d = die nicht dissoziierte Molekel des einen salzsauren Alkaloides,
e = die nicht dissoziierte Molekel des andern Alkaloides,
f = das positive Jon des andern Alkaloides,
g = das durch Dissoziation des andern salzsauren Alkaloides gebildete negative Chlor-Jon,
h = das nicht dissoziierte Molekel des andern salzsauren Alkaloides,
i = die nicht dissoziierte Molekel des Natriumhydroxyds,
k = das negative Hydroxyl-Jon,
l = das positive Natrium-Jon,
m = die nicht dissoziierte Chlornatriummolekel.

1) Die dicken Striche bezeichnen die in erster Linie in Betracht kommende Dissoziation der beiden Alkaloide.

### 9. Konstanten, welche für die Beherrschung dieser Vorgänge von Wichtigkeit sind.

Die theoretischen Betrachtungen zeigen, wie mit Hilfe der neueren Anschauungen die Gleichgewichte in Lösungen eines oder mehrerer Alkaloide eingehender verfolgt und dargestellt werden können, als dies nach den älteren Anschauungen bisher der Fall war. Um an der Hand der aufgestellten Gleichungen die Vorgänge auch rechnerisch verfolgen zu können, ist vor allem die Kenntnis der Löslichkeit und Affinitätskonstante erforderlich. Diese Konstanten sind bis jetzt von den wenigsten Alkaloiden mit genügender Sicherheit ermittelt worden. Es war deshalb die erste Aufgabe, diese möglichst genau und einwandsfrei festzustellen, soweit dies bei der Schwerlöslichkeit und geringen Dissoziation der meisten Alkaloide möglich ist.

## III. Experimenteller Teil.

### 10. Herstellung von reinem Wasser.

Wie His und Paul[1]) in ihrer Arbeit »Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen« gezeigt haben, ist die erste Bedingung für eine einwandsfreie Bestimmung der Löslichkeit und Affinitätskonstante schwer löslicher, wenig dissoziierter Stoffe die Verwendung möglichst reinen Wassers. Das im Laboratorium benützte Wasser entspricht im allgemeinen dieser Forderung nicht. Es ist mehr oder weniger durch feste, hauptsächlich aber durch flüchtige Stoffe, wie Kohlensäure, Ammoniak, verunreinigt.

[1]) Hoppe-Seylers, Zeitschrift für physiolog. Chemie (1900) 31, 1.

Nach His und Paul[1]) lässt sich die Gesamtkonzentration dieser Stoffe annähernd aus der elektrischen Leitfähigkeit des betreffenden Wassers berechnen. Es beträgt nach denselben die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines gewöhnlichen destillierten Wassers 3 bis $10 \cdot 10^{-6}$ und dies würde einem Gehalt von 1 Molekel der verschiedenen verunreinigenden Salze in 12- bis 38000 Litern Wasser entsprechen. Der Gehalt an freier Kohlensäure lässt sich bekanntlich durch Titration ermitteln. Von dem im Laboratorium benützten Wasser brauchten 200 $cm^3$ 2·00 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Barytwasser zur Sättigung, was einer Konzentration von 1 Molekel Kohlensäure in 2000 Litern entspricht.

Wie weiter unten bei den Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt ist, löst sich eine Molekel Morphium in 2100 Litern Wasser. Darnach kommen auf ca. 18 bis 6 Molekel Morphium 1 Molekel fremde Salze und auf 1 Molekel Morphium ca. 1 Molekel Kohlensäure. Beim Cinchonin, von welchem 1 Molekel in 14000 Litern Wasser gelöst ist, kämen auf 1 Molekel 1 Molekel fremde Salze und 7 Molekel Kohlensäure. Bei solchen schwer löslichen Alkaloiden kommen demnach die Verunreinigungen des Wassers sehr in Betracht. Die Salze werden im allgemeinen die Löslichkeit wenig beeinflussen. Ammoniak und Kohlensäure dagegen um so mehr.

Noch störender sind diese Verunreinigungen bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Alkaloidlösungen. Da die Alkaloide nur sehr wenig dissoziiert sind, so ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit des als Lösungsmittel benützten Wassers besonders zu berücksichtigen. Salze und Ammoniak würden im allgemeinen die Leitfähigkeit solcher Lösungen erhöhen, Kohlensäure vielleicht vermindern. Inwieweit sich ein Einfluss dieser Stoffe bemerkbar machen würde, kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

[1]) Hoppe-Seylers, Zeitschrift für physiolog. Chemie (1900) 31, 18.

Es wurde deshalb zu sämtlichen Versuchen nur solches Wasser verwendet, welches unter besonderen Vorsichtsmassregeln nach den Angaben von His und Paul[1]) hergestellt und aufbewahrt worden war. Die Destillation wurde nicht in dem von denselben beschriebenen, sondern in einem von Paul[2]) konstruierten und nach dessen Angaben von der Firma Bitter-Bielefeld gebauten Apparat ausgeführt. Derselbe eignete sich hiezu vorzüglich und lieferte in kurzer Zeit grosse Mengen reinen Wassers von der durchschnittlichen Leitfähigkeit $0{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Die Aufbewahrung dieses Wassers geschah in grossen Kolben aus Jenaer Glas, deren Einrichtung zum Einfüllen des Wassers und Durchleiten von Luft in der schon öfters erwähnten Arbeit von His und Paul[1]) eingehend beschrieben ist. Der Kohlensäuregehalt des Wassers wurde in der Weise ermittelt, dass 200 $cm^3$ mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt wurden und dann tropfenweise $\frac{1}{10}$ n Barytwasser zugesetzt wurde. Es wurde nun so lange ein kohlensäurefreier Luftstrom durch das Wasser geleitet, bis dasselbe, in der eben beschriebenen Weise geprüft, durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ n Barytwasser deutliche, längere Zeit andauernde Rotfärbung zeigte. Der Kohlensäuregehalt dieses Wassers war demnach gleich Null. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit betrug dann in der Regel $0{,}5 \cdot 10^{-6}$.

## II. Herstellung der Titerflüssigkeiten.

Zu den Titrationen wurde ca. $\frac{1}{10}$ n Barytlauge, ca. $\frac{1}{10}$ n Natronlauge, sowie ca. $\frac{1}{10}$ n Salzsäure verwendet. Es wurden von jeder Flüssigkeit ca. 8 Liter angefertigt. Die Aufbewahrung derselben geschah in Ostwaldschen Bürettenflaschen.

[1]) Hoppe-Seylers, Zeitschrift für physiolog. Chemie (1900) 31, 19.

[2]) Näheres hierüber wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Die ca. $\frac{1}{10}$ n Barytlauge, welche bei genauen Titrationen der Natron- bezw. Kalilauge vorzuziehen ist, da sie kohlensäurefrei erhalten werden kann, wurde auf folgende Weise bereitet. Reines Baryumhydroxyd wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Absitzen wurde von der konzentrierten klaren Lösung soviel in das Vorratsgefäss gebracht, dass nach dem Auffüllen mit möglichst kohlensäurefreiem destilliertem Wasser eine ca. $\frac{1}{10}$ n Lösung entstand.

Um den Titer der Lauge möglichst genau und unabhängig zu ermitteln, wurde die Einstellung derselben mit 4 organischen Säuren, und zwar mit Bernsteinsäure, Zimtsäure, Benzoësäure und Salizylsäure ausgeführt. Da diese Säuren durch Umkristallisieren aus heissem Wasser sehr rein erhalten werden können, so eignen sich dieselben vorzüglich hiezu. Die untenstehenden Zahlen sind die Mittelwerte aus je drei Bestimmungen und ist demnach die Übereinstimmung eine sehr gute. Die Titerstellung geschah dann folgendermassen: Eine genau abgewogene Menge der Säure wurde in ca. 50 cm³ heissem Wasser gelöst und dann direkt bei Gegenwart von Phenolphtalein mit der Lauge titriert. Die abgewogene Gewichtsmenge Säure wurde auf $\frac{1}{10}$ n Säure berechnet, wodurch für die vier Säuren folgende Werte erhalten wurden:

100 cm³ $\frac{1}{10}$ n Bernsteinsäure brauchten zur Sättigung 114·06 cm³ der Barytlauge,

100 cm³ $\frac{1}{10}$ n Zimtsäure „ „ „ 114·02 cm³ „ „

100 cm³ $\frac{1}{10}$ n Benzoësäure „ „ „ 114·15 cm³ „ „

100 cm³ $\frac{1}{10}$ n Salicylsäure „ „ „ 114·00 cm³ „ „

Die ca. $\frac{1}{10}$ n Natronlauge wurde, da sie möglichst kohlensäurefrei erhalten werden sollte, nach der hiezu besonders geeigneten Vorschrift von Paul[1]) dargestellt. Die Einstellung derselben geschah mit ca. $\frac{1}{10}$ n Salzsäure, deren Titer sowohl mit Barytlauge, als auch mit Natriumkarbonat ermittelt worden war.

Als Indikatoren wurden neben Phenolphtalein, Methylorange und Hämatoxylin, hauptsächlich Jodeosin verwendet.

## 12. Bestimmung des Stickstoffs der Alkaloide nach Kjeldahl.

Die Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Stoffen, wie sie Kjeldahl[2]) ausgearbeitet hat, auf die Alkaloide anzuwenden, ist nicht ohne weiteres möglich, da die Alkaloide zu den Stoffen gehören, die schwer vollständig mit konz. Schwefelsäure zu zerstören sind. Schon Kjehldahl erklärt, dass die Methode für alle organischen Stickstoffverbindungen anwendbar sei, ausgenommen für die Alkaloide und noch einige andere Stoffe. Im Laufe der Zeit hat diese Methode verschiedene Änderungen erfahren. Man war hauptsächlich darauf bedacht, eine raschere und einfachere Überführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Zusätze verschiedener Art zu bewirken.[3]) Es wurde auch versucht, den Stickstoff in den Alkaloiden zu bestimmen, jedoch mit wechselndem Erfolg.[4]) Man

[1]) Th. Paul, Zeitschrift für physik. Chemie, 14, 109.

[2]) J. Kjeldahl, Zeitschrift für analyt. Chemie 22, 370.

[3]) Dafert, Wilfahrt, Z. f. analyt. Chemie 24, 454; Alex. v. Asboth, Z. f. analyt. Chemie 25, 575; Ulsch, Z. f. analyt. Chemie 25, 579; E. Arnold, Z. f. analyt. Chemie 25, 581; 26, 249.

[4]) Guning, Z. f. analyt. Chemie 28, 188; Atterberg, Z. f. analyt. Chemie 30, 719; A. L. Winton jun., Z. f. analyt. Chemie 32, 478.

begegnet hierüber widersprechenden Angaben. Es war deshalb nötig, die Methoden nachzuprüfen, um zu sehen, welche derselben zur Bestimmung des Stickstoffs in den Alkaloiden die geeignetste ist.

Von den verschiedenen Bestimmungsarten erschien als die hiefür geeignetste und zugleich einfachste die Modifikation, welche Guning[1]) angegeben hat. Derselbe setzte zu zwei Teilen konz. Schwefelsäure ein Teil Kaliumsulfat, er zerstörte nie länger als zwei Stunden und erhielt auch bei den Alkaloiden sehr gute Resultate. Auf diese Weise wurden verschiedene Bestimmungen im Morphium und andern Alkaloiden ausgeführt; es musste jedoch stets 5—6 Stunden erhitzt werden, bis die Substanz vollständig zerstört und der gesamte Stickstoff in Ammoniak übergeführt war. Nach zwei Stunden war dies nie der Fall. Dies wurde erst erreicht, nachdem die Vorschrift folgendermassen abgeändert wurde.

0,1—0,3 Gramm des Alkaloides wurden in einem birnförmigen Kjeldahl'schen Kolben mit 20 $cm^3$ eines Schwefelsäuregemisches übergossen, welches aus 400 $cm^3$ reiner konz. Schwefelsäure, 100 $cm^3$ rauchender Schwefelsäure und 200 gr Phosphorsäure-Anhydrid bestand. Das ganze wurde nun $^1/_2$ Stunde erhitzt, nach kurzem Abkühlen mit 20 gr Kaliumsulfat versetzt und ziemlich rasch bis zum Sieden erhitzt. Wird das Kaliumsulfat gleich anfangs zugesetzt, so ist die Reaktion eine sehr stürmische, und es tritt ein starkes Schäumen des Reaktionsgemisches ein. Nach dem Zusatz des Kaliumsulfats ist es sehr wesentlich, dass das Säuregemisch stets im Sieden erhalten wird. Nach ein- bis eineinhalbstündigem Sieden trat dann in der Regel Entfärbung ein; wie aus Versuchen hervorging, war jedoch die Reaktion noch nicht vollständig beendigt. Um den gesamten Stickstoff in Ammoniumsulfat überzuführen, musste noch nach der Entfärbung mindestens eine

[1]) Guning, Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 188.

halbe Stunde erhitzt werden. Man liess dann erkalten, bis die Masse dickflüssig zu werden begann, verdünnte mit Wasser, spülte die Lösung ins Destillationsgefäss, setzte die zur Übersättigung notwendige Menge 25% Natronlauge und einige Stückchen granuliertes Zink hinzu, letzteres deshalb, um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, und destillierte mit Aufsatz und Kühler. Vorgelegt wurden ca. 20—30 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Salzsäure, welche noch mit Wasser verdünnt wurden. Die überschüssige Säure wurde mit ca. $\frac{1}{10}$ n Barytlauge bei Gegenwart von Jodeosin als Indikator zurücktitriert. Anfangs wurde Methylorange als Indikator verwendet. Da es jedoch bei diesen Bestimmungen auf möglichste Genauigkeit ankam, so wurde zu dem empfindlicheren Jodeosin übergegangen.

Da die verwendeten Chemikalien, wie die Schwefelsäure, Natronlauge, das Kaliumsulfat etwas Stickstoff enthalten konnten, so wurden von Zeit zu Zeit blinde Versuche angestellt. Die hiezu verbrauchten $cm^3$ Salzsäure, in der Regel 0,1—0,3 $cm^3$, wurden jedesmal in Abzug gebracht.

Tabelle 1.

Übersicht über die ausgeführten Stickstoffbestimmungen in den Alkaloiden nach Kjeldahl.

| Name des Alkaloides | Angewandte Menge des Alkaloides in g | Stickstoff gefunden in g | Stickstoff gefunden in % | Stickstoff berechnet in % | Menge des Alkaloides berechnet aus dem gefundenen Stickstoff in g |
|---|---|---|---|---|---|
| Morphium | 0,2555 | 0,01172 | 4,59 | 4,63 | 0,2531 |
| „ | 0,2572 | 0,01200 | 4,67 | „ | 0,2599 |
| „ | 0,2200 | 0,01031 | 4,68 | „ | 0,2227 |
| Papaverin | 0,2347 | 0,009317 | 3,98 | 4,14 | 0,2252 |
| „ | „ | 0,009754 | 4,16 | „ | 0,2358 |
| „ | „ | 0,009645 | 4,11 | „ | 0,2331 |
| Narkotin | 0,2471 | 0,008198 | 3,31 | 3,39 | 0,2414 |
| „ | „ | 0,008389 | 3,39 | „ | 0,2470 |
| „ | „ | 0,008212 | 3,33 | „ | 0,2425 |
| Strychnin | 0,1153 | 0,009560 | 8,30 | 8,40 | 0,1139 |
| „ | „ | 0,009598 | 8,33 | „ | 0,1142 |
| „ | „ | 0,009754 | 8,46 | „ | 0,1161 |
| Brucin, wasserfrei | 0,1228 | 0,008622 | 7,02 | 7,12 | 0,1211 |
| „ | „ | 0,008770 | 7,14 | „ | 0,1231 |
| „ | „ | 0,008690 | 7,07 | „ | 0,1220 |
| Chinin [1]) | 0,1000 | 0,007780 | 7,78 | — | — |
| „ | „ | 0,007526 | 7,53 | — | — |
| „ | „ | 0,007485 | 7,49 | — | — |
| Cinchonin | 0,1058 | 0,01007 | 9,52 | 9,54 | 0,1055 |
| „ | „ | 0,01014 | 9,58 | „ | 0,1062 |
| „ | „ | 0,01011 | 9,56 | „ | 0,1059 |

[1]) Chinin $+ 3\,H_2O = 7{,}42\,\%$ Stickstoff; Chinin $+ 2\,H_2O = 7{,}79\,\%$ Stickstoff.

## Bestimmung des Stickstoffs in einem Gemisch zweier Alkaloide und Berechnung der einzelnen Anteile.

Bei der fraktionierten Fällung der Alkaloide, die später näher beschrieben werden wird, kam es darauf an, eine Methode zu finden, die ermöglicht, in einem Gemisch zweier Alkaloide zu bestimmen, wieviel von dem einen und wieviel von dem andern ausgefallen war. Zu diesem Zweck wurde versucht, aus dem Stickstoff, der nach oben beschriebener Art und Weise aus einem Gemenge zweier Alkaloide erhalten wurde, die einzelnen Anteile mittelst der indirekten Analyse nach folgenden zwei Gleichungen zu berechnen.

Sind x und y die Gewichtsmengen zweier Basen, b und c deren Stickstoffgehalt in Prozenten, a das bekannte Gesamtgewicht, d der gefundene Gesamtstickstoff in Grammen, so gelten die Beziehungen:

$$x + y = a$$

$$x \cdot \frac{b}{100} + y \cdot \frac{c}{100} = d$$

Durch Auflösen erhält man für die Anteile x und y die Werte:

$$x = \frac{100d - a \cdot c}{b - c} \quad \text{und} \quad y = \frac{100d - a \cdot b}{c - b}$$

Da die Anteile aus dem Verhältnis ihres Stickstoffgehaltes berechnet werden, so ist diese Methode nur für solche Gemische verwendbar, die aus Stoffen bestehen, welche verschiedenen Stickstoffgehalt aufweisen. Es wurden deshalb zuerst Gemenge hergestellt aus Morphium und Strychnin einerseits und Coffein andererseits, da der Stickstoffgehalt derselben wesentlich verschieden ist. Der Stickstoffgehalt von Morphium beträgt 4,63%, von Strychnin 8,4% und von Coffein 28,91%. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, stimmen bei diesen Gemischen die aus dem erhaltenen Stickstoff nach obigen Gleichungen

berechneten Anteile mit den angewandten Mengen sehr gut überein.

Dies ist bei den andern Gemengen weniger der Fall. Bei denselben ist der Stickstoffgehalt nicht so erheblich verschieden, im günstigsten Fall um ca. 6%, und dürfte dies als erster Grund hiefür in Betracht zu ziehen sein.

Tabelle 2.

Übersicht über die ausgeführten Stickstoffbestimmungen in Gemengen zweier Alkaloide.

| Stickstoffgehalt der einzelnen Bestandteile in % | Zusammensetzung des Gemenges: Gemenge aus | Gewicht der einzelnen Bestandteile g | Gesamtgewicht g | Gesamtstickstoff aus dem Gemenge erhalten g | Daraus die einzelnen Anteile berechnet g | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 28,91 | Coffein | 0,0395 | 0,2950 | 0,02350 | Coffein | 0,0405 |
| 4,60 | Morphium | 0,2555 | | | Morphium | 0,2544 |
| 28,91 | Coffein | 0,0395 | 0,1549 | 0,02104 | Coffein | 0,0390 |
| 8,40 | Strychnin | 0,1153 | | | Strychnin | 0,1159 |
| 4,60 | Morphium | 0,2572 | 0,3649 | 0,02110 | Morphium | 0,2544 |
| 8,40 | Strychnin | 0,1077 | | | Strychnin | 0,1106 |
| 4,60 | Morphium | 0,1750 | 0,2535 | 0,01541 | Morphium | 0,1786 |
| 9,54 | Cinchonin | 0,0780 | | | Cinchonin | 0,0750 |
| 4,60 | Morphium | 0,1823 | 0,2563 | 0,01358 | Morphium | 0,1784 |
| 7,12 | Brucin | 0,0740 | | | Brucin | 0,0779 |
| 4,14 | Papaverin | 0,1750 | 0,2950 | 0,01710 | Papaverin | 0,1812 |
| 8,40 | Strychnin | 0,1200 | | | Strychnin | 0,1148 |
| 4,14 | Papaverin | 0,1708 | 0,2648 | 0,01582 | Papaverin | 0,1764 |
| 9,54 | Cinchonin | 0,0940 | | | Cinchonin | 0,0884 |
| 3,39 | Narkotin | 0,1872 | 0,2802 | 0,01408 | Narkotin | 0,1888 |
| 8,40 | Strychnin | 0,0930 | | | Strychnin | 0,0914 |
| 3,39 | Narkotin | 0,2035 | 0,2725 | 0,01356 | Narkotin | 0,2020 |
| 9,54 | Cinchonin | 0,0690 | | | Cinchonin | 0,0705 |

## 13. Alkaloide, welche zu den Versuchen verwendet wurden. Herkunft und Reinigung derselben. Verhalten derselben beim Trocknen.

Die Versuche wurden an folgenden Alkaloiden ausgeführt.

Tabelle 3.

| Name | Formel | Molekulargewicht |
|---|---|---|
| Morphium | $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ | 303,25 |
| Papaverin | $C_{20}H_{21}NO_4$ | 339,25 |
| Narkotin | $C_{22}H_{23}NO_7$ | 413,27 |
| Strychnin | $C_{21}H_{22}N_2O_2$ | 334,34 |
| Brucin | $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ | 466,42 |
| | $C_{23}H_{26}N_2O_4$ | 394,34 |
| Chinin | $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ | 378,38 |
| | $C_{20}H_{24}N_2O_2$ | 324,32 |
| Cinchonin | $C_{19}H_{22}N_2O$ | 294,30 |

Diese Alkaloide wurden von der chemischen Fabrik E. Merk, Darmstadt, bezogen. Sie waren sämtlich kristallinisch und hatten ein rein weisses Aussehen. Ihre Verwendung geschah einmal in der Form, wie sie bezogen worden waren, das andre Mal, nachdem sie nochmals umkristallisiert worden waren.

Morphium, Papaverin, Narkotin, Strychnin und Cinchonin wurden aus heissem 85% Alkohol, Brucin aus heissem 20% Alkohol in der Weise umkristallisiert, dass die filtrierten heissen Lösungen bis zum Erkalten mittelst

eines Rührers in Bewegung gehalten wurden. Hierdurch wurden diese Stoffe als gleichmässige, mikrokristallinische Pulver erhalten. Chinin wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, da es sich in Alkohol, auch verdünntem, leicht löst.

Die später noch eingehender zu beschreibenden Löslichkeitsversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine genau abgewogene Menge des Alkaloides mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt, hierauf der ungelöste Teil abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde. Man musste sich deshalb vorher vergewissern, ob die Alkaloide vollständig trocken vorliegen, und wie sie sich beim Erhitzen sowohl in trockenem, als auch in feuchtem Zustand verhalten.

Zu diesem Zweck wurden dieselben im Lufttrockenschrank auf verschiedene Temperaturen erhitzt und zwar einmal trocken, das andere Mal, nachdem sie vorher mit Wasser befeuchtet worden waren. Die Versuchsanordnung hiefür war folgende:

Ca. 1 gr der Alkaloide wurde auf einem Uhrglas ausgebreitet, in den Trockenschrank gebracht und je 24 Stunden auf der gleichen Temperatur gehalten. Die Temperatur betrug bei Beginn des Versuchs 48° und zum Schluss 120°. Nach je 4, 8 und 24 Stunden wurde gewogen.

Tabelle 4.

Versuche über das Verhalten der Alkaloide beim Erhitzen auf 48° bis 120°.

| Temperatur | Dauer der Erhitzung in Stunden | Morphium g | Papaverin g | Narkotin g | Strychnin g | Cinchonin g | Brucin g | Chinin g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0,9848 | 0,6375 | 0,9825 | 0,9187 | 0,9424 | 0,7183 | 0,9295 |
| 48° | 8 | 0,9843 | 0,6375 | 0,9834 | 0,9187 | 0,9410 | 0,7131 | 0,8779 |
| | 24 | 0,9848 | 0,6374 | 0,9835 | 0,9182 | 0,9410 | 0,7107 | 0,8790 |
| | 4 | 0,9848 | 0,6377 | 0,9835 | 0,9182 | 0,9410 | 0,7095 | 0,8800 |
| 54° | 8 | 0,9848 | 0,6375 | 0,9836 | 0,9182 | 0,9410 | 0,7085 | 0,8895 |
| | 24 | 0,9848 | 0,6378 | 0,9837 | 0,9182 | 0,9410 | 0,7033 | 0,8860 |
| | 4 | 0,9849 | 0,6384 | 0,9838 | 0,9182 | 0,9412 | 0,6979 | 0,8830 |
| 65° | 8 | 0,9845 | 0,6382 | 0,9836 | 0,9180 | 0,9415 | 0,6967 | 0,8803 |
| | 24 | 0,9848 | 0,6380 | 0,9837 | 0,9178 | 0,9410 | 0,6953 | 0,8813 |
| | 4 | 0,9849 | 0,6380 | 0,9838 | 0,9178 | 0,9412 | 0,6925 | 0,8800 |
| 72° | 8 | 0,9847 | 0,6382 | 0,9842 | 0,9182 | 0,9410 | 0,6901 | 0,8819 |
| | 24 | 0,9849 | 0,6385 | 0,9838 | 0,9186 | 0,9418 | 0,6847 | 0,8855 |
| | 4 | 0,9845 | 0,6382 | 0,9842 | 0,9182 | 0,9412 | 0,6755 | 0,8840 |
| 84° | 8 | 0,9847 | 0,6380 | 0,9838 | 0,9180 | 0,9411 | 0,6783 | 0,8841 |
| | 24 | 0,9847 | 0,6378 | 0,9836 | 0,9181 | 0,9408 | 0,6773 | 0,8840 |
| | 4 | 0,9541 | 0,6380 | 0,9840 | 0,9178 | 0,9410 | 0,6759 | 0,8835 |
| 95° | 8 | 0,9335 | 0,6382 | 0,9843 | 0,9178 | 0,9409 | 0,6777 | 0,8855 |
| | 24 | 0,9291 | 0,6387 | 0,9853 | 0,9178 | 0,9408 | 0,6790 | 0,8855 |
| 120° | 24 | 0,9301 gelb | 0,6400 braun | 0,9838 braun | 0,9175 gelblich | 0,9422 gelb | 0,6875 braun | 0,8915 schwarz |

Der zweite Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt; jedoch wurden die Alkaloide nach jedesmaligem Wägen mit Wasser befeuchtet. Die Temperatur betrug bei Beginn des Versuchs 65° zum Schluss 120°.

Tabelle 5.

Versuche über das Verhalten der Alkaloide beim Erhitzen auf 65° bis 120° nach vorhergegangenem Befeuchten mit Wasser.

| Temperatur | Dauer der Erhitzung in Stunden | Morphium g | Papaverin g | Narkotin g | Strychnin g | Cinchonin g | Brucin g | Chinin g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0,9000 | 0,6689 | 0,9228 | 0,8755 | 0,9903 | 0,6983 | 0,5744 |
| 65° | 8 | 0,9003 | 0,6696 | 0,9234 | 0,8758 | 0,9898 | 0,6916 | 0,5404 |
| | 24 | 0,9005 | 0,6696 | 0,9235 | 0,8760 | 0,9890 | 0,6856 | 0,5418 |
| | 4 | 0,9012 | 0,6698 | 0,9236 | 0,8763 | 0,9896 | 0,6608 | 0,5422 |
| 84° | 8 | 0,9011 | 0,6696 | 0,9238 | 0,8766 | 0,9890 | 0,6590 | 0,5424 |
| | 24 | 0,9018 | 0,6698 | 0,9240 | 0,8768 | 0,9902 | 0,6585 | 0,5432 |
| | 4 | 0,9016 | 0,6696 | 0,9242 | 0,8768 | 0,9903 | 0,6598 | 0,5450 |
| 95° | 8 | 0,9018 | 0,6691 | 0,9240 | 0,8764 | 0,9900 | 0,6565 | 0,5447 |
| | 24 | 0,9031 | 0,6704 | 0,9252 | 0,8773 | 0,9910 | 0,6565 | 0,5482 |
| 120° | 24 | 0,8571 braun | 0,6714 braun | 0,9233 braun | 0,8778 gelblich | 0,9926 gelb | 0,6548 braun | 0,5500 braun |

Zu diesen Versuchen sei noch folgendes bemerkt: Bei steigender Temperatur veränderte sich das Aussehen der Präparate. Strychnin behielt noch am längsten seine weisse Farbe, während Chinin sich schon bei ca. 60° gelb färbte. Bei 120° waren sämtliche gelb bis braun gefärbt. Das Gewicht derjenigen Alkaloide, welche kein Kristallwasser enthalten, blieb konstant. Die wasserhaltigen dagegen verloren mehr oder weniger ihr Kristallwasser, worauf weiter unten noch etwas näher eingegangen werden soll.

Um zu sehen, wie sich die Alkaloide beim Aufbewahren im Exsikkator verhalten, und ob vielleicht, besonders bei den kristallwasserhaltigen, ein Trocknen im Exsikkator dem Trocknen bei höherer Temperatur vorzuziehen sei, wurde ca. 1 gr der Alkaloide auf einem Uhrglas ausgebreitet in

den Exsikkator gebracht, in welchem sich konzentrierte Schwefelsäure befand. Derselbe wurde evakuiert. Von Zeit zu Zeit wurden die Alkaloide gewogen. In Tabelle 6 sind die Versuche mit den Alkaloiden aufgeführt, die kein Kristallwasser enthalten; in Tabelle 7 die mit den kristallwasserhaltigen, und zwar wurde von diesen dasselbe Präparat in kristallinischem und gepulvertem Zustand verwendet.

Tabelle 6.

Versuche über das Verhalten derjenigen Akaloide, welche kein Kristallwasser enthalten, im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure.

| Gewicht der Alkaloide nach | Papaverin g | Narkotin g | Strychnin g | Cinchonin g |
|---|---|---|---|---|
| 0 Tagen | 0,9722 | 1,0171 | 1,0162 | 0,9879 |
| 1 Tag | 0,9719 | 1,0166 | 1,0162 | 0,9875 |
| 5 Tagen | 0,9715 | 1,0160 | 1,0158 | 0,9870 |
| 10 „ | 0,9719 | 1,0170 | 1,0160 | 0,9874 |
| 40 „ | 0,9720 | 1,0164 | 1,0163 | 0,9872 |

Tabelle 7.

Versuche über das Verhalten der kristallwasserhaltigen Akaloide im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure.

| Gewicht der Alkaloide nach | Morphium | | Brucin | | Chinin | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | kristallinisch g | gepulvert g | kristall. g | gepulvert g | kristall. g | gepulvert g |
| 0 Tagen | 0,9430 | 0,9655 | 0,9330 | 0,9202 | 0,9390 | 0,8565 |
| 1 Tag | 0,9400 | 0,9468 | 0,8720 | 0,8542 | 0,8211 | 0,7520 |
| 3 Tagen | 0,9402 | 0,9455 | 0,8820 | 0,8537 | 0,8202 | 0,7487 |
| 5 „ | 0,9400 | 0,9435 | 0,8728 | 0,8572 | 0,8200 | 0,7485 |
| 6 „ | 0,9390 | 0,9420 | 0,8705 | 0,8572 | 0,8200 | 0,7485 |
| 8 „ | 0,9380 | 0,9410 | 0,8780 | 0,8557 | 0,8210 | 0,7485 |
| 10 „ | 0,9350 | 0,9345 | 0,8710 | 0,8552 | 0,8200 | 0,7485 |
| 12 „ | 0,9330 | 0,9325 | 0,8680 | 0,8572 | 0,8200 | 0,7490 |
| 15 „ | 0,9185 | 0,9240 | 0,8740 | 0,8662 | 0,8210 | 0,7495 |
| 20 „ | 0,9070 | 0,9170 | 0,8795 | 0,8682 | 0,8200 | 0,7535 |
| 80 „ | 0,8850 | 0,9090 | 0,8670 | 0,8602 | 0,8190 | 0,7465 |

Beim Trocknen im Exsikkator behielten sämtliche Alkaloide ihr weisses Aussehen. Das Gewicht derjenigen, welche kein Kristallwasser enthielten, blieb konstant (vergl. Tabelle 6). Die kristallwasserhaltigen nahmen an Gewicht ab.

Im folgenden soll auf das Verhalten der kristallwasserhaltigen Alkaloide Morphium, Brucin und Chinin noch etwas näher eingegangen werden. Zu diesem Zweck sind in den Tabellen 8, 9 und 10 die für die einzelnen Alkaloide besonders in Betracht kommenden Werte aus den Tabellen 4, 5 und 7 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 8.

Übersicht über das Verhalten von Morphium beim Erhitzen auf höhere Temperaturen und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure.

| Bezeichnung der Tabelle | Ursprüngliches Gewicht g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei kein nennenswerter Verlust eingetreten ist, mit Angabe des Gewichts in g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei der grösste Verlust eingetreten ist, mit Angabe des Gewichts in g | Für den Verlust von 1 Molekel Kristallwasser wurde aus dem ursprünglichen Gewicht berechnet g |
|---|---|---|---|---|
| Tabelle 4 | 0,9848 | bei 84° nach 24 Stunden 0,9847 | bei 95° nach 24 Stunden 0,9291 | 0,9266 |
| Tabelle 5 | 0,9000 | bei 95° nach 24 Stunden 0,9031 | bei 120° nach 24 Stunden 0,8571 | 0,8468 |
| Tabelle 7 kristallinisch | 0,9430 | nach 1 Tag 0,9400 | nach 80 Tagen 0,8850 | 0,8874 |
| Tabelle 7 gepulvert | 0,9655 | nach 1 Tag 0,9468 | nach 80 Tagen 0,9090 | 0,9084 |

Wie aus den Versuchen hervorgeht, kann das Morphium bis auf 84° erhitzt werden, ohne dass es einen nennenswerten Verlust erleidet; erst bei 95° nimmt es an Gewicht merklich ab. Ein weiteres Erhitzen auf 120° hat keine

Abnahme mehr zur Folge, sondern eine kleine Zunahme. Das feuchte Präparat dagegen nimmt erst über 100° an Gewicht ab. Auch beim Verweilen im evakuierten Exsikkator ist ein Verlust zu verzeichnen. Wie aus der letzten Spalte obiger Zusammenstellung hervorgeht, entspricht der Gewichtsverlust nahezu einer Molekel Kristallwasser.

Dass das Morphium sein Kristallwasser zwischen 90° und 100° verliert, wird auch von D. B. Doth[1]) und Hesse[2]) angegeben. W. Göhlich[3]) dagegen fand, dass erst bei 120° die Wasserabgabe vollständig sei. Bei 95° bis 100° soll das Morphium nur ca. 2% Wasser verlieren.

Tabelle 9.

Übersicht über das Verhalten von Brucin beim Erhitzen auf höhere Temperaturen und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure.

| Bezeichnung der Tabelle | Ursprüngliches Gewicht g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei ein Gewichtsverlust eintritt, mit Angabe des Gewichts in g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei der grösste Verlust eingetreten ist, mit Angabe des Gewichts in g | Für den Verlust von 1½ Molekeln Kristallwasser wurde aus dem ursprünglichen Gewicht berechnet g |
|---|---|---|---|---|
| Tabelle 4 | 0,7183 | Von Anfang an Gewicht bei 48° nach 8 Stunden 0,7131 | bei 84° nach 4 Stunden 0,6755 | 0,6720 |
| Tabelle 5 | 0,6983 | Von Anfang an Gewicht bei 65° nach 8 Stunden 0,6916 | bei 120° nach 24 Stunden 0,6548 | 0,6531 |
| Tabelle 7 kristallinisch | 0,9330 | Von Anfang an nach 1 Tag 0,8720 | nach 80 Tagen 0,8670 | 0,8692 |
| Tabelle 7 gepulvert | 0,9202 | Von Anfang an nach 1 Tag 0,8542 | nach 80 Tagen 0,8602 | 0,8612 |

[1]) D. B. Doth, Archiv der Pharmazie (1888) 325.
[2]) Hesse, Pharmaz. Zeitung (1888) 478.
[3]) W. Göhlich, Archiv der Pharmazie (1895) 635.

Brucin soll nach Schmidt[1]) mit 4 Molekeln Wasser kristallisieren. Einen Teil desselben soll es schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft verlieren.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, nimmt das Brucin von Anfang an ab bis zu 84°, von da an nimmt es wieder langsam zu und ist bei 120° um ca. 1 Zentigramm[2]) schwerer geworden. Im Exsikkator geht das Gewicht ebenfalls von Anfang an zurück. Da das Brucin schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser verliert und beim Erhitzen sehr empfindlich ist, da es sich sehr bald braun färbt, so konnte aus den Trockenversuchen nicht ohne weiteres der Kristallwassergehalt festgestellt werden. Es wurde deshalb der Stickstoff sowohl des wasserhaltigen, als auch des bei 84° getrockneten Präparates bestimmt und dabei gefunden für

wasserhaltiges Brucin 6,65% Stickstoff,
bei 84° getrocknetes 7,02% Stickstoff.

Berechnet: Brucin + $4H_2O$ 6,02%.
Brucin + $2H_2O$ 6,57%.
Brucin-Anhydrid 7,12%.

Demnach war das bei 84° getrocknete Brucin wasserfrei und hatte das ursprünglich angewandte Präparat ca. $1^1/_2$ Molekel Kristallwasser.

[1]) Schmidt, Lehrbuch der pharm. Chemie 4. Aufl. 1901, 2, 1398.
[2]) Vergl. Tabelle 4, Seite 46.

Tabelle 10.

Übersicht über das Verhalten von Chinin beim Erhitzen auf höhere Temperaturen und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure.

| Bezeichnung der Tabelle | Ursprüngliches Gewicht g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei ein Gewichtsverlust eintritt, mit Angabe des Gewichts in g | Temperatur und Dauer des Verweilens im Exsikkator, wobei der grösste Verlust eingetreten ist, mit Angabe des Gewichts in g | Für den Verlust von 2½ Molekeln Kristallwasser wurde aus dem ursprünglichen Gewicht berechnet g |
|---|---|---|---|---|
| Tabelle 4 | 0,9295 | Von Anfang an Gewicht bei 48° nach 8 Stunden 0,8779 | bei 48° nach 8 Stunden 0,8779 | 0,8158 |
| Tabelle 5 | 0,5744 | Von Anfang an Gewicht bei 65° nach 8 Stunden 0,5404 | bei 65° nach 8 Stunden 0,5404 | 0,5042 |
| Tabelle 7 kristallinisch | 0,9390 | Von Anfang an nach 1 Tag 0,8211 | nach 80 Tagen 0,8190 | 0,8243 |
| Tabelle 7 gepulvert | 0,8565 | Von Anfang an nach 1 Tag 0,7520 | nach 80 Tagen 0,7465 | 0,7519 |

Chinin soll nach Schmidt[1]) mit 3 Molekeln Kristallwasser kristallisieren und über Schwefelsäure im Exsikkator 2 Molekel Wasser verlieren. Bei 100° soll es wasserfrei erhalten werden.

Wie aus den Trockenversuchen hervorging, färbt sich das Chinin bei 65° gelb, bei steigender Temperatur immer dunkler, bis es schliesslich bei 120° schwarz aussieht. Es verliert schon bei 48° den grössten Teil seines Wassers, von da ab nimmt es wieder an Gewicht zu. Im Exsikkator nimmt das Gewicht von Anfang an ab. Da

[1]) Schmidt, Lehrb. d. pharm. Chemie 4. Aufl. 1901, 2, 1537.

aus demselben Grund wie beim Brucin der Wassergehalt des Chinins nicht ohne weiteres aus den Trockenversuchen ermittelt werden konnte, so wurde auch hier der Stickstoffgehalt des zu den Versuchen verwendeten Präparats bestimmt. Es wurde als Mittel aus 3 Bestimmungen 7,60% Stickstoff gefunden. Der Stickstoffgehalt von Chinin $+3H_2O$ beträgt 7,42%, von Chinin $+2H_2O$ 7,79%. Demnach würde der gefundene Stickstoffgehalt einem Präparat entsprechen, welches ca. $2^1/_2$ Molekel Kristallwasser enthielte. Die Zahlen in der letzten Spalte obiger Zusammenstellung sind unter der Annahme berechnet, dass das verwendete wasserhaltige Präparat $2^1/_2$ Molekel Kristallwasser enthält.

## 14. Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeit der meisten Alkaloide ist schon wiederholt bestimmt worden; doch gehen die Angaben darüber in der Literatur oft weit auseinander. So löst sich z. B. Morphium nach Chastaing[1]) in Wasser von 20° im Verhältnis 1 : 5000, nach Müller[2]) in Wasser von 18°—22° im Verhältnis 1 : 3532,8. Sowohl aus diesem Grunde, als auch deshalb, weil bei den älteren Bestimmungen Angaben über die Beschaffenheit des Wassers, besonders den Kohlensäuregehalt desselben, fehlen, war eine Neubestimmung der Löslichkeit der Alkaloide in Wasser erforderlich. Wie aus den Arbeiten von Paul[3]) und His und Paul[4]) hervorgeht, können bei schwer löslichen Säuren und Basen die Resultate dadurch stark beeinflusst werden. Die älteren Löslichkeitsbestimmungen wurden im allgemeinen nach der V. Meyerschen Methode[5]) in der Art ausgeführt, dass man eine Lösung des betreffenden Stoffes in heissem Wasser

[1]) Chastaing, Bulletin de la Société chimique 37, 477.
[2]) W. Müller, Apothekerzeitung 1903, No. 31, 258.
[3]) Paul, Archiv d. Pharmazie 239, Heft 1, 64.
[4]) His u. Paul, Hoppe-Seylers, Zeitschrift f. phys. Chemie 31. 1, 17.
[5]) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 8, 998 (1875).

herstellte und diese unter zeitweiligem Umrühren auf die Versuchstemperatur abkühlen liess. Da solche Lösungen sehr lange trotz der Anwesenheit von fester Substanz und trotz ununterbrochenen Rührens, wie aus einer Arbeit von Paul[1]) sehr deutlich hervorgeht, übersättigt bleiben können, so ist es leicht möglich, dass die Löslichkeit im allgemeinen zu gross gefunden wurde. Wird andererseits ein Teil der Lösung eingedampft und aus dem gewogenen Rückstand die Löslichkeit berechnet, so können die Resultate dadurch beeinflusst werden, dass der betreffende Stoff sich beim Eindampfen zersetzt, oder dass fremde Stoffe, welche aus den oft wenig widerstandsfähigen Gläsern herrühren können, mitgewogen werden.

Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren wurden die Löslichkeitsbestimmungen nach den von His und Paul[2]) in der schon oben erwähnten Arbeit aufgestellten Gesichtspunkten ausgeführt.

Die Versuchsanordnung geschah genau nach den dort gemachten Angaben. Das zu den Versuchen benützte Wasser hatte durchschnittlich eine spezifisch-elektrische Leitfähigkeit von $0{,}7 \cdot 10^{-6}$. Es wurden ausschliesslich Gefässe aus Jenaer Glas verwendet, die durch Ausdämpfen jedesmal sorgfältig gereinigt wurden. Die Temperatur war bei sämtlichen Versuchen $18^0$.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen wurden einmal die käuflichen, zum andern die durch Umkristallisieren mikrokristallinisch erhaltenen Präparate verwendet. Das Verfahren war kurz folgendes:

Eine genau abgewogene Menge des Alkaloides wurde in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit Wasser aufgeschwemmt. Nachdem das Gewicht des zugesetzten Wassers genau festgestellt worden war, wurde das Kölbchen mit einem gut gereinigten Gummistopfen verschlossen, darüber eine

[1]) Th. Paul, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 112 (1894).

[2]) His u. Paul, Hoppe-Seylers, Zeitschrift f. phys. Chemie 31. 1, 17.

Gummikappe gezogen und diese noch mit einem Bindfaden umwickelt. Die auf diese Weise luftdicht verschlossenen Kölbchen wurden in einem grossen mit Wasser von 18° gefüllten Thermostaten an einer Welle befestigt, welche durch einen Heissluftmotor langsam gedreht wurde. Der hiezu verwendete Thermostat hatte die von A. A. Noyes[1]) angegebene Form. Er war 45 cm hoch, 45 cm breit, 70 cm lang und fasste ca. 140 Liter Wasser. Die Temperatur des Wassers konnte mit einem Ostwaldschen Thermoregulator sehr genau eingestellt werden. Zur Messung der Temperatur wurde ein in $^1/_{100}$-Grade geteiltes Thermometer verwandt. Nach 1-, 2- oder 3tägigem Rotieren wurde das nicht gelöste Alkaloid im Goochschen Tiegel gesammelt, bei 50° getrocknet und gewogen.

Von sämtlichen Alkaloiden mit Ausnahme von Brucin und Chinin konnte auf diese Weise ohne besondere Schwierigkeit die Löslichkeit ermittelt werden. Um ein einheitliches Präparat zu erhalten, musste das Brucin bei 80° getrocknet werden. Beim Zugiessen des Wassers in den Erlenmeyer, in welchem sich das abgewogene Brucin befand, zeigte sich der Übelstand, dass das wasserfreie Brucin begierig Wasser anzog und sich an die Wandungen des Gefässes ansetzte. Wurde nun nach dem Rotieren abfiltriert, so mussten die an der Gefässwand sehr fest anhaftenden Teile mit einem Gummiwischer entfernt werden. Durch das anhaltende Reiben und Hin- und Herspülen ging noch weiteres Brucin in Lösung, was daran erkannt wurde, dass das erste Filtrat weniger $\frac{1}{10}$ n Salzsäure zur Sättigung verbrauchte, als das nach dem vollständigen Ausspülen erhaltene Filtrat.

Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren.

Brucin wurde in einer Achatschale mit Wasser angerieben, mit mehr Wasser in ein Erlenmeyer Kölbchen

[1]) A. A. Noyes, Zeitschrift f. physik. Chemie 9, 606 (1892).

gespült, und dann wie oben weiter behandelt. Nach 2 bis 3 Tagen wurde durch einen Goochschen Tiegel rasch abfiltriert, ein bestimmtes Volumen der Lösung mit ca. $\frac{1}{10}$ n Salzsäure übersättigt und mit ca. $\frac{1}{10}$ n Barytlauge bei Gegenwart von Jodeosin als Indikator zurücktitriert.

Beim Chinin, welches, wie aus den Trockenversuchen hervorgeht, schwer wasserfrei erhalten werden kann, wurde ebenso verfahren und der gelöste Anteil durch Titration bestimmt. Als Indikator wurde Hämatoxylin verwendet.

Die Löslichkeit von Morphium wurde sowohl durch Zurückwägen des nicht gelösten Anteils, als auch durch Titration der Lösung mit ca. $\frac{1}{10}$ n Salzsäure bei Gegenwart von Jodeosin als Indikator bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt. Es wurden von jedem Präparat zwei Versuchsreihen ausgeführt. Jede Versuchsreihe enthält zwei Bestimmungen, von denen die erste 24 Stunden, die zweite 72 Stunden im Thermostaten rotierte. Ausser dem Löslichkeitsverhältnis ist noch angegeben, in wieviel Litern das Molekulargewicht in Grammen = 1 Mol des betreffenden Alkaloides gelöst ist.

## Bestimmung der Löslichkeit von Morphium in Wasser von 18°.

Tabelle 11.

1. Versuchsreihe. Käufliches Morphium (kristallisiert).

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Morphium | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 Gramm Morphium gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 561,8 cm³ Wasser gelöst 0,0781 g Morphium | 1 : 7193 | 0,1390 | 2181 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 558,2 cm³ Wasser gelöst 0,0755 g Morphium | 1 : 7394 | 0,1352 | 2243 |
| | Mittel: | **1 : 7294** | **0,1371** | **2212** |

Tabelle 12.

2. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Morphium | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 Gramm Morphium gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 574,1 cm³ Wasser gelöst 0,0798 g Morphium | 1 : 7194 | 0,1390 | 2181 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 567,3 cm³ Wasser gelöst 0,0775 g Morphium | 1 : 7319 | 0,1367 | 2218 |
| | Mittel: | **1 : 7256** | **0,1379** | **2200** |

Tabelle 13.

3. Versuchsreihe. Morphium aus 85 % Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Morphium | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 Gramm Morphium gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 789,3 cm³ Wasser gelöst 0,1100 g Morphium | 1 : 7176 | 0,1393 | 2176 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 568,8 cm³ Wasser gelöst 0,0797 g Morphium | 1 : 7135 | 0,1402 | 2163 |
| | Mittel: | **1 : 7155** | **0,1398** | **2170** |

Tabelle 14.

4. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Morphium | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 Gramm Morphium gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 795 cm³ Wasser gelöst 0,1107 g Morphium | 1 : 7185 | 0,1392 | 2178 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 556,5 cm³ Wasser gelöst 0,0795 g Morphium | 1 : 7000 | 0,1429 | 2122 |
| | Mittel: | **1 : 7093** | **0,1410** | **2150** |

## Tabelle 15.

### 5. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

a) Gehalt der Lösung durch Zurückwägen des nicht gelösten Morphiums festgestellt.

| No | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Morphium | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 Gramm Morphium gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 573 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0827 g Morphium | 1 : 6945 | 0,1443 | 2101 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 565,4 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0790 g Morphium | 1 : 7155 | 0,1397 | 2170 |
| | Mittel: | **1 : 7050** | **0,1420** | **2135** |

b) Gehalt derselben Lösung durch Titration bestimmt.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 550 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0815 g Morphium | 1 : 6748 | 0,1482 | 2046 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 560 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0800 g Morphium | 1 : 6995 | 0,1430 | 2120 |
| | Mittel: | **1 : 6871** | **0,1456** | **2083** |

Das käufliche Morphium bestand aus derben Kristallen; es ist vielleicht dadurch bedingt, dass die Löslichkeit geringer gefunden wurde, als bei Verwendung des umkristallisierten mikrokristallinischen Präparats. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den meisten andern Alkaloiden gemacht. Wir nehmen daher als wahrscheinlichste Werte diejenigen an, die bei Verwendung der umkristallisierten Präparate erhalten wurden. Dieselben sind auch den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Für die Löslichkeit von Morphium in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 303,25 g Morphium löst sich in 2134 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,1428 g Morphium.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt **1 : 7042.**

Über die Löslichkeit von Morphium in Wasser sind in der Literatur folgende Angaben zu finden:

Chastaing[1]) bei einer Temperatur von 0° Spuren, von 10° 1 : 10000; von 20° 1 : 5000; von 40° 1 : 2500. Nach Schmidt[2]) bei 15° 1 : 5000. Nach Duflos[3]) 1 : 1200. W. Müller[4]) bei 18°—22° 1 : 3532,8.

---

[1]) Chastaing, Bulletin de la Société chimique 37, 477.

[2]) Schmidt, Lehrb. d. pharm. Chemie 4. Aufl. 1901, 2, 1493.

[3]) Duflos, Berz. Jahrb. 12, 213.

[4]) W. Müller, Apothekerzeitung 1903, No. 31, 258.

## Bestimmung der Löslichkeit von Papaverin in Wasser von 18°.

Tabelle 16.

6. Versuchsreihe. Käufliches Papaverin (kristallisiert).

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}54 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Papaverin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 Gramm Papaverin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 564,5 cm³ Wasser gelöst 0,0183 g Papaverin | 1 : 30400 | 0,0324 | 10470 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 572,5 cm³ Wasser gelöst 0,0231 g Papaverin | 1 : 24900 | 0,0401 | 8447 |
| | Mittel: | **1 : 27650** | **0,0362** | **9958** |

Tabelle 17.

7. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}56 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Papaverin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 Gramm Papaverin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 582,8 cm³ Wasser gelöst 0,0232 g Papaverin | 1 : 25120 | 0,0398 | 8523 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 559 cm³ Wasser gelöst 0,0226 g Papaverin | 1 : 24750 | 0,0404 | 8393 |
| | Mittel: | **1 : 24935** | **0,0401** | **8458** |

Tabelle 18.

8. Versuchsreihe. Papaverin aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}65 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösuug | Löslichkeits-verhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Papaverin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 Gramm Papaverin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 580,1 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0253 g Papaverin | 1 : 22930 | 0,0436 | 7780 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 571,5 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0252 g Papaverin | 1 : 22680 | 0,0441 | 7695 |
| | Mittel: | **1 : 22805** | **0,0438** | **7737** |

Tabelle 19.

9. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Specifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}65 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeits-verhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Papaverin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 Gramm Papaverin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 563,3 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0261 g Papaverin | 1 : 21580 | 0,0463 | 7323 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 558,7 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0245 g Papaverin | 1 : 22800 | 0,0439 | 7736 |
| | Mittel: | **1 : 22190** | **0,0451** | **7530** |

Für die Löslichkeit von Papaverin in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 339,25 g Papaverin löst sich in 7634 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,0445 g Papaverin.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt **1 : 22498.**

## Bestimmung der Löslichkeit von Narkotin in Wasser von 18°.

Tabelle 20.

10. Versuchsreihe. Käufliches Narkotin (Anarkotin).

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Narkotin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 Gramm Narkotin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 566 cm³ Wasser gelöst 0,0086 g Narkotin | 1 : 65860 | 0,0152 | 27200 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 571 cm³ Wasser gelöst 0,0107 g Narkotin | 1 : 53350 | 0,0187 | 22040 |
| | Mittel: | **1 : 59600** | **0,0169** | **24620** |

Tabelle 21.

11. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}7 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Narkotin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 Gramm Narkotin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 569,3 cm³ Wasser gelöst 0,0088 g Narkotin | 1 : 64660 | 0.0155 | 26720 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 564,7 cm³ Wasser gelöst 0,0102 g Narkotin | 1 : 55370 | 0,0181 | 22870 |
| | Mittel: | **1 : 60015** | **0,0168** | **24795** |

Tabelle 22.

12. Versuchsreihe. Narkotin aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}65 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Narkotin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 Gramm Narkotin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 560,2 cm³ Wasser gelöst 0,0096 g Narkotin | 1 : 58350 | 0,0171 | 24120 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 567,8 cm³ Wasser gelöst 0,0102 g Narkotin | 1 : 55670 | 0,0179 | 23000 |
| | Mittel: | **1 : 57010** | **0,0176** | **23650** |

Tabelle 23.

13. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}65 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Narkotin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 Gramm Narkotin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 569,9 cm³ Wasser gelöst 0,0095 g Narkotin | 1 : 59990 | 0,0167 | 24790 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 560 cm³ Wasser gelöst 0,0098 g Narkotin | 1 : 56720 | 0,0176 | 23440 |
| | Mittel: | **1 : 58355** | **0,0172** | **24115** |

Für die Löslichkeit des Narkotins in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 413,27 g Narkotin löst sich in 23837 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,0174 g Narkotin.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt **1 : 57687.**

## Bestimmung der Löslichkeit von Strychnin in Wasser von 18°.

Tabelle 24.

14. Versuchsreihe. Käufliches Strychnin (kristallisiert).

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Strychnin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 Gramm Strychnin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 556,4 cm³ Wasser gelöst 0,0315 g Strychnin | 1 : 17660 | 0,0566 | 5903 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 582,5 cm³ Wasser gelöst 0,0374 g Strychnin | 1 : 15560 | 0,0642 | 5206 |
| | Mittel: | **1 : 16610** | **0,0604** | **5554** |

Tabelle 25.

15. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Strychnin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 Gramm Strychnin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 576,4 cm³ Wasser gelöst 0,0345 g Strychnin | 1 : 16700 | 0,0599 | 5585 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 565 cm³ Wasser gelöst 0,0336 g Strychnin | 1 : 16820 | 0,0595 | 5620 |
| | Mittel: | **1 : 16760** | **0,0597** | **5603** |

## Tabelle 26.

### 16. Versuchsreihe. Strychnin aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Strychnin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 Gramm Strychnin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 561,5 cm³ Wasser gelöst 0,0459 g Strychnin | 1 : 12240 | 0,0817 | 4090 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 562,3 cm³ Wasser gelöst 0,0390 g Strychnin | 1 : 14410 | 0,0694 | 4818 |
| | Mittel: | **1 : 13325** | **0,0756** | **4454** |

## Tabelle 27.

### 17. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Strychnin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 Gramm Strychnin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 592 cm³ Wasser gelöst 0,0469 g Strychnin | 1 : 12620 | 0,0792 | 4219 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 575,5 cm³ Wasser gelöst 0,0437 g Strychnin | 1 : 13170 | 0,0759 | 4402 |
| | Mittel: | **1 : 12845** | **0,0776** | **4310** |

Für die Löslichkeit des Strychnins in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 334,3 g Strychnin löst sich in 4382 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,0766 g Strychnin.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt **1 : 13085.**

Über die Löslichkeit des Strychnins in Wasser finden sich folgende Angaben:

Pelletier und Caventou[1]) 1:6667;
Duflos[2]) 1:6000;
Abl[2]) 1:7200;
Crespi[3]) bei 14,5° 1:4000;
W. Müller[4]) 1:4804,2;
Hesse[5]) 1:6660.

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Physik, II. Serie 10, 153.
[2]) Gmelin, Handwörterbuch der Chemie 7, S. 1896.
[3]) Gazz. chim. (1883) 13, 175.
[4]) Apothekerzeitung 1903, No. 31, 258.
[5]) Hesse, Ann. d. Ch. 176, 257.

## Bestimmung der Löslichkeit von Brucin in Wasser von 18°.

Tabelle 28.

18. Versuchsreihe. Brucin aus 20% Alkohol umkristallisiert.

Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt. Indikator Jodeosin.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}52 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Brucin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol. = 466,4 Gramm Brucin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 401 cm³ Wasser gelöst 0,2527 g Brucin | 1 : 1586 | 0,6304 | 739.9 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 401 cm³ Wasser gelöst 0,2445 g Brucin | 1 : 1640 | 0,6102 | 764.9 |
| | Mittel: | **1 : 1613** | **0,6208** | **752,4** |
| | Auf wasserfreies Brucin (1 Mol = 394,34 g) berechnet . . . . | 1 : 1910 | 0,5235 | 752.4 |

Tabelle 29.

19. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}52 \cdot 10^{-6}$.

| No | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeits-verhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Brucin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 466,49 Gramm Brucin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,2435 g Brucin | 1 : 1643 | 0,6087 | 766,3 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,2540 g Brucin | 1 : 1574 | 0,6350 | 734,1 |
| | Mittel: | **1 : 1608** | **0,6218** | **750,2** |
| | Auf wasserfreies Brucin (1 Mol = 394,34 g) berechnet . . . . | 1 : 1903 | 0,5257 | 750,2 |

Für die Löslichkeit von Brucin in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 466,4 g Brucinhydrat löst sich in 751,3 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,6213 g Brucinhydrat.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt: Brucinhydrat **1 : 1610.**

Brucinanhydrid **1 : 1907.**

Über die Löslichkeit von Brucin finden sich in der Literatur folgende Angaben:

Fehling, Handwörterbuch der Chemie 1 : 850;

W. Müller[1]) bei 18°—22° 1 : 1775,8.

[1]) Apothekerzeitung 1903, No. 28, 233.

## Bestimmung der Löslichkeit von Chinin in Wasser von 18°.

Tabelle 30.

20. Versuchsreihe. Käufliches Chinin (kristallisiert). Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Chinin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 Gramm Chinin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 48 Stunden waren in 402 cm³ Wasser gelöst 0,0926 g Chinin | 1 : 4358 | 0,2295 | 1649 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 96 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0886 g Chinin | 1 : 4576 | 0,2214 | 1709 |
| | Mittel: | **1 : 4467** | **0,2255** | **1679** |

Tabelle 31.

21. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat. Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Chinin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 Gramm Chinin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 402 cm³ Wasser gelöst 0,0934 g Chinin | 1 : 4257 | 0,2349 | 1611 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0922 g Chinin | 1 : 4337 | 0,2305 | 1642 |
| | Mittel: | **1 : 4297** | **0,2327** | **1626** |

Tabelle 32.

22. Versuchsreihe. Chinin aus Wasser umkristallisiert. Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Chinin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 Gramm Chinin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 48 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0925 g Chinin | 1 : 4320 | 0,2312 | 1635 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 96 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0886 g Chinin | 1 : 4576 | 0,2214 | 1709 |
| | Mittel: | **1 : 4448** | **0,2263** | **1672** |

Tabelle 33.

23. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat. Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Chinin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 Gramm Chinin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0907 g Chinin | 1 : 4413 | 0,2267 | 1670 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 400 cm³ Wasser gelöst 0,0907 g Chinin | 1 : 4413 | 0,2267 | 1670 |
| | Mittel: | **1 : 4413** | **0,2267** | **1670** |
| | Auf Chininanhydrid berechnet . . . | 1 : 5150 | 0,1942 | 1670 |

Für die Löslichkeit von Chinin in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 378,38 Chininhydrat löst sich in 1671 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,2265 g Chininhydrat.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt: Chininhydrat **1:4413.**

Chininanhydrid **1:5153.**

Über die Löslichkeit von Chinin in Wasser finden sich folgende Angaben:

Sestini[1]) bei 20° Chininanhydrid 1:1667; Hesse[2]) bei 15° 1:1670; W. Müller[3]) bei 18—22° Chininhydrat 1:174,2; Chininanhydrid 1:1975,7.

## Bestimmung der Löslichkeit von Cinchonin in Wasser von 18°.

Tabelle 34.

24. Versuchsreihe. Käufliches Cinchonin.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Cinchonin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 Gramm Cinchonin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 34 Stunden waren in 568,5 cm³ Wasser gelöst 0,0233 g Cinchonin | 1:24400 | 0,0410 | 7178 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 566,8 cm³ Wasser gelöst 0,0235 g Cinchonin | 1:24120 | 0,0418 | 7038 |
| | Mittel: | **1:24260** | **0,0414** | **7108** |

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 6, 360.

[2]) Hesse, Ann. d. Chemie u. Pharm. 176, 205.

[3]) W. Müller, Apothekerzeitung 1903, No. 28, 233, 234.

Tabelle 35.

25. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Cinchonin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 Gramm Cinchonin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 34 Stunden waren in 572,2 cm³ Wasser gelöst 0,0205 g Cinchonin | 1 : 27910 | 0,0358 | 8213 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 72 Stunden waren in 568 cm³ Wasser gelöst 0,0208 g Cinchonin | 1 : 27440 | 0,0365 | 8072 |
| | Mittel: | **1 : 27675** | **0,0362** | **8142** [1]) |

Tabelle 36.

26. Versuchsreihe. Cinchonin aus 85 % Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}60 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Cinchonin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 Gramm Cinchonin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 578,3 cm³ Wasser gelöst 0,0123 g Cinchonin | 1 : 47010 | 0,0213 | 13830 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 70 Stunden waren in 577,8 cm³ Wasser gelöst 0,0120 g Cinchonin | 1 : 48170 | 0,0208 | 14170 |
| | Mittel: | **1 : 47590** | **0,0210** | **14000** [1]) |

[1]) Die verschiedene Löslichkeit des käuflichen und des umkristallisierten Präparates dürfte auf eine Verunreinigung des ersteren zurückzuführen sein. Vergl. Seite 94.

Tabelle 37.

27. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}60 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Herstellung und Gehalt der Lösung | Löslichkeitsverhältnis | In 1 Liter Lösung sind enthalten Gramm Cinchonin | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 Gramm Cinchonin gelöst ist |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in 562,8 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0125 g Cinchonin | 1 : 45010 | 0,0222 | 13240 |
| 2 | Nach einer Rotationsdauer von 70 Stunden waren in 554,6 $cm^3$ Wasser gelöst 0,0110 g Cinchonin | 1 : 50420 | 0,0198 | 14840 |
| | Mittel: | **1 : 47715** | **0,0210** | **14040** |

Für die Löslichkeit von Cinchonin in Wasser von 18° ergeben sich folgende Werte:

1 Mol = 294,3 g Cinchonin ist gelöst in 14020 Lit. Wasser von 18°.

1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 0,0210 g Cinchonin.

Das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt **1 : 47652.**

Nach Hesse[1]) beträgt die Löslichkeit von Cinchonin in Wasser bei 10° 1 : 3810, bei 20° 1 : 3670.

[1]) Hesse, Ann. d. Ch. u. Ph. 176, 257.

## 15. Bestimmung der Affinitätskonstanten der Alkaloide.

Wie W. Ostwald[1]) gezeigt hat, lässt sich für die Dissoziation schwach dissoziierter Elektrolyte eine von der jeweiligen Konzentration der Lösung unabhängige Konstante berechnen und zwar nach der Gleichung:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v} = k \qquad (6)$$

In dieser Gleichung bedeutet k die Affinitätskonstante, $\mu_v$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung, $\mu_\infty$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit desselben Stoffes bei unendlicher Verdünnung, v die Anzahl der Liter Lösung, welche ein Molekel des Stoffes in Grammen gelöst enthalten.

Von diesen drei Grössen kann v durch Auflösen einer bestimmten Menge des Stoffes in einem bekannten Volumen oder durch die Analyse der Lösung ermittelt werden. Im vorliegenden Falle wurde fast ausschliesslich von gesättigten Lösungen ausgegangen, welche mit Wasser in bekanntem Verhältnis gemischt wurden. Über die Bestimmung des Gehaltes dieser Lösungen ist oben ausführlich die Rede gewesen.

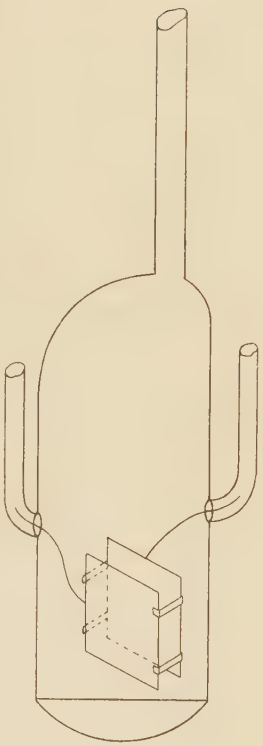
$\mu_v$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit in wässriger Lösung und $\mu_\infty$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung können mit Hilfe der Methode von Kohlrausch in der von W. Ostwald[2]) angegebenen Modifikation ermittelt werden. Da die untersuchten Alkaloide ausnahmslos schwer löslich waren und infolgedessen die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen durch die atmosphärische Luft sehr beeinflusst wurde, musste für diese Bestimmungen ein besonderes Gefäss konstruiert werden. Dasselbe ähnelte dem, welches Mejer-

[1]) W. Ostwald, Zeitschrift f. physik. Chemie 2, 270.

[2]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen 1902, S. 396.

Wildermann[1]) für die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen benützt hatte.

Es bestand, wie aus nebenstehender Zeichnung zu ersehen ist, aus einem cylindrischen Glasgefäss von ca. 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe, welches oben geschlossen war und einen ca. 6 mm weiten, ca. 14 cm langen Tubus trug. Die 6 cm langen und 4 cm breiten Platinelektroden, deren Zuleitungsdrähte seitlich eingeschmolzen waren, standen senkrecht und hatten einen Abstand von ca. 0,6 cm. Das Gefäss war aus Jenaer Geräteglas gefertigt. Zum Platinieren der Elektroden wurde eine ca. 3%ige wässrige Platinchloridlösung mit einem Zusatz von $^1/_{40}$% Bleiacetat nach Lummer u. Kurlbaum verwendet. Die Kapazität des Gefässes wurde mit $^1/_{50}$ Chlorkaliumlösung bestimmt. —



## 16. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Alkaloidlösungen.

Zu den Bestimmungen wurden einmal die Lösungen verwendet, die bei der Bestimmung der Löslichkeit der Alkaloide in Wasser erhalten wurden, zum andern auch solche, die im Leitfähigkeitsgefäss selbst hergestellt worden waren.

Die bei den Löslichkeitsbestimmungen nach 24- oder 72stündiger Rotation erhaltenen Lösungen liess man im

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie 14, 234 (1894).

Thermostaten einige Zeit stehen, bis sich das Alkaloid vollständig abgesetzt hatte. Danach wurde mit der Pipette vorsichtig, damit der Bodensatz nicht aufgerührt wurde, 150 $cm^3$ von der klaren Lösung in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht. Nachdem die Temperatur konstant war, wurde die elektrische Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Verdünnungen wurden in der Art ausgeführt, dass 75 $cm^3$ der Lösung mit einer auf Entnahme genau geaichten Pipette herausgenommen und durch ebensoviel reines Wasser ersetzt wurden.

Da die Leitfähigkeit der Alkaloidlösungen wegen der Schwerlöslichkeit und schwachen Dissoziation der Alkaloide nur gering war und demnach die elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers in Betracht gezogen werden musste, so wurde bei jeder Versuchsreihe ein blinder Versuch mit ausgeführt. Man liess deshalb jedesmal einen Kolben, nur mit reinem Wasser gefüllt, mitrotieren. Nach 24 bezw. 72 Stunden wurde dann die elektrische Leitfähigkeit dieses Wassers ermittelt. Dabei zeigte es sich, dass bei Verwendung neuer Gefässe die Leitfähigkeit um zirka das Doppelte, nach öfterer Benutzung derselben nur noch um die Hälfte stieg. Bei jeder Versuchsreihe ist die spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers und die desselben Wassers nach 24- bezw. 72stündiger Rotation angegeben.

Die Lösungen im Leitfähigkeitsgefäss selbst stellte man sich in folgender Weise her.

Das betreffende Alkaloid wurde in einer Achatschale aufs feinste verrieben und dann mit Wasser in das Leitfähigkeitsgefäss gespült. Man liess absitzen, entfernte die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers und fügte wieder reines Wasser hinzu. Durch die Aufschwemmung wurde ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft hindurchgeleitet und zwar geschah dies einmal, um eine möglichst rasche Lösung und vollständige Sättigung zu erzielen, hauptsächlich aber um die Kohlensäure der atmo-

sphärischen Luft abzuhalten. Die Luft, die mittelst eines Wasserstrahlgebläses durch die Aufschwemmung gedrückt wurde, wurde mit Bleiröhren von ausserhalb des Laboratoriums hergeleitet. Zwischen dem Gebläse und dem Leitfähigkeitsgefäss war ein kleiner Apparat eingeschaltet, der dazu diente, die Kohlensäure zu absorbieren. Er bestand aus 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, 4 U-förmigen grossen Röhren, die mit Natronkalk gefüllt waren, und zum Schluss noch aus 2 Flaschen mit Wasser. Unter beständigem Durchleiten von Luft wurde die elektrische Leitfähigkeit der Aufschwemmung nach 1, 2, 3 und 5 Stunden gemessen. Nun liess man über Nacht absitzen, entfernte die überstehende Lösung mittelst des Hebers, und ersetzte sie durch reines Wasser. Dies wurde so oft wiederholt, bis zwei Aufschwemmungen annähernd gleiche Werte ergaben, aus welchen dann der Mittelwert berechnet wurde.

Auch bei diesen Bestimmungen wurden blinde Versuche ausgeführt und zwar in der Art, dass im Leitfähigkeitsgefäss durch reines Wasser kohlensäurefreie Luft geleitet wurde. Die spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nahm stets noch merklich ab. So zeigte z. B. ein Wasser von der Leitfähigkeit $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ nach sechsstündigem Durchleiten von kohlensäurefreier Luft eine Leitfähigkeit von $0{,}31 \cdot 10^{-6}$.

In den folgenden Tabellen ist die gemessene spezifisch-elektrische Leitfähigkeit der Alkaloidlösungen auf die molekulare elektrische Leitfähigkeit berechnet und zwar sowohl ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers, als auch mit Abzug derselben. Welche Werte die richtigeren sind, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, da die Einwirkung der Stoffe, die die Leitfähigkeit des reinen Wassers bedingen, auf die Dissoziation der Alkaloide verschieden sein kann. Im allgemeinen pflegt man bei Basen die Leitfähigkeit des Wassers nicht abzuziehen. Da jedoch die Werte, welche nach der einen und nach der andern Bestimmungsart erhalten wurden,

nach Abzug der in beiden Fällen verschiedenen spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers gut übereinstimmen, so dürfte ein Abzug der letzteren wohl statthaft sein. Den weiteren Berechnungen wurden deshalb die Werte nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers zugrunde gelegt.

Alle Bestimmungen wurden bei 18° ausgeführt. Als Einheit ist das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 $cm^2$ Querschnitt den Widerstand ein Ohm besitzt.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Morphiumlösungen bei 18°.

### Tabelle 38.

### 1. Versuchsreihe.[1]) Käufliches Morphium.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24 stündiger Rotation $1{,}23 \cdot 10^{-6}$ | 2181 | 12,89 | 2,68 | 10,21 |
| | | 4362 | 17,63 | 4,29 | 13,34 |
| | | 8724 | 29,44 | 7,51 | 21,93 |
| 2 | Nach 72 stündiger Rotation $1{,}49 \cdot 10^{-6}$ | 2243 | 13,05 | 3,35 | 9,70 |
| | | 4486 | 16,99 | 4,96 | 12,03 |
| | | 8972 | 24,98 | 8,19 | 16,79 |

[1]) Die zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Lösungen sind diejenigen, welche bei Bestimmung der Löslichkeit erhalten wurden. Die Bezeichnung der Versuchsreihen ist daher die gleiche. Vergl. Seite 57—75.

## Tabelle 39.

### 2. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24stündiger Rotation $1{,}20 \cdot 10^{-6}$ | 2181 | 11,88 | 2,68 | 9,20 |
| | | 4362 | 15,69 | 4,29 | 11,40 |
| | | 8724 | 23,79 | 7,51 | 16,28 |
| 2 | Nach 72stündiger Rotation $1{,}49 \cdot 10^{-6}$ | 2218 | 12,64 | 3,31 | 9,33 |
| | | 4436 | 16,50 | 4,90 | 11,60 |
| | | 8872 | 26,29 | 8,10 | 18,19 |

## Tabelle 40.

### Übersicht über die molekulare elektrische Leitfähigkeit obiger Morphiumlösungen nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers.

| Gesättigte Lösung | | 1. Verdünnung | | 2. Verdünnung | |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
| 2181 | 10,21 | 4362 | 13,34 | 8724 | 21,93 |
| 2243 | 9,70 | 4486 | 12,03 | 8972 | 16,79 |
| 2181 | 9,20 | 4362 | 11,40 | 8724 | 16,28 |
| 2218 | 9,33 | 4436 | 11,60 | 8872 | 18,19 |

## Tabelle 41.

### 3. Versuchsreihe. Morphium aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24stündiger Rotation $2{,}01 \cdot 10^{-6}$ | 2176 | 12,15 | 4,37 | 7,78 |
| | | 4352 | 21,75 | 5,98 | 15,77 |
| | | 8704 | 28,88 | 9,20 | 19,68 |
| 2 | Nach 72stündiger Rotation $1{,}56 \cdot 10^{-6}$ | 2163 | 13,08 | 3,38 | 9,70 |
| | | 4326 | 19,53 | 4,98 | 14,55 |
| | | 8652 | 29,51 | 8,18 | 21,33 |

## Tabelle 42.

### 4. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}74 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24stündiger Rotation $2{,}01 \cdot 10^{-6}$ | 2178 | 14,36 | 4,38 | 9,98 |
| | | 4356 | 20,13 | 5,99 | 14,14 |
| | | 8712 | 30,88 | 9,21 | 21,67 |
| 2 | Nach 72stündiger Rotation $1{,}56 \cdot 10^{-6}$ | 2122 | 11,67 | 3,31 | 8,36 |
| | | 4244 | 17,78 | 4,88 | 12,90 |
| | | 8488 | 28,01 | 8,02 | 19,99 |

Tabelle 43.

Übersicht über die molekulare elektrische Leitfähigkeit obiger Morphiumlösungen nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers.

| Gesättigte Lösung | | 1. Verdünnung | | 2. Verdünnung | |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
| 2176 | 7,78 | 4352 | 15,77 | 8704 | 19,68 |
| 2163 | 9,70 | 4326 | 14,55 | 8652 | 21,33 |
| 2178 | 9,98 | 4356 | 14,14 | 8712 | 21,67 |
| 2122 | 8,36 | 4244 | 12,90 | 8488 | 19,99 |
| **2160** | **8,95** | **4320** | **14,34** | **8640** | **20,68** |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Morphium bei 18°.

### Tabelle 44.

### Morphium aus Alkohol umkristallisiert.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| **1. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 2134 | 11,17 | 0,68 | 10,49 |
| 2 Stunden | „ | 11,17 | „ | 10,49 |
| 4 „ | „ | 11,57 | „ | 10,89 |
| 6 „ | „ | 11,87 | „ | 11,19 |
| **2. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 2134 | 9,31 | 0,68 | 8,63 |
| 2 Stunden | „ | 9,70 | „ | 9,02 |
| 4 „ | „ | 9,96 | „ | 9,28 |
| 6 „ | „ | 10,22 | „ | 9,54 |
| **3. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 2134 | 9,31 | 0,68 | 8,63 |
| 2 Stunden | „ | 9,70 | „ | 9,02 |
| 4 „ | „ | 10,08 | „ | 9,40 |
| 6 „ | „ | 10,22 | „ | 9,54 |
| **4. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 2134 | 9,31 | 0,68 | 8,63 |
| 4 Stunden | „ | 10,00 | „ | 9,32 |
| 6 „ | „ | 10,51 | „ | 9,83 |

2. Aufschwemmung Mittel aus 4 und 6 Stunden . 9,41
3. „ „ „ „ „ „ „ . 9,47
4. „ „ „ „ „ „ „ . 9,57

Mittel: 9,48

Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Papaverinlösungen bei 18°.

Tabelle 45.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach 24- bezw. 72stündiger Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 g Papaverin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 6. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}04 \cdot 10^{-6}$ | 10470 | 25,55 | 10,92 | 14,63 |
| 2 | $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ | 8447 | 22,88 | 12,25 | 10,63 |
| | | 7. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}04 \cdot 10^{-6}$ | 8523 | 20,29 | 8,89 | 11,40 |
| 2 | $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ | 8393 | 24,55 | 12,46 | 12,09 |
| | | 8. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ | 7780 | 17,33 | 8,99 | 8,34 |
| 2 | $1{,}21 \cdot 10^{-6}$ | 7695 | 19,46 | 9,31 | 10,15 |
| | | 9. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ | 7323 | 17,59 | 8,42 | 9,17 |
| 2 | $1{,}21 \cdot 10^{-6}$ | 7736 | 16,63 | 9,36 | 7,27 |

Zu Seite 84. Es sollen auch hier ebenso wie bei den Löslichkeitsbestimmungen den weiteren Berechnungen diejenigen Werte zugrunde gelegt werden, welche bei Verwendung der umkristallisierten Präparate erhalten wurden.

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Morphium beträgt demnach bei 18° 8,95 (Mittel aus Tabelle 41 und 42) und 9,48 (Tabelle 44 Mittel aus Aufschwemmung 2, 3 und 4 nach 4 und 6 Stunden).

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Papaverin bei 18°.

Tabelle 46.

Papaverin aus Alkohol umkristallisiert.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 g Papaverin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| **1. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 7634 | 12,89 | 3,05 | 9,84 |
| 3 Stunden | „ | 13,05 | „ | 10,00 |
| 5 „ | „ | 13,05 | „ | 10,00 |
| **2. Aufschwemmung** | | | | |
| 2 Stunden | 7634 | 11,95 | 3,05 | 8,90 |
| 3 „ | „ | 12,00 | „ | 8,95 |
| 5 „ | „ | 12,10 | „ | 9,05 |
| **3. Aufschwemmung** | | | | |
| 2 Stunden | 7644 | 11,95 | 3,05 | 8,90 |
| 4 „ | „ | 11,95 | „ | „ |

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Papaverin in Wasser von 18° beträgt:

8,75 (Mittel aus Tabelle 45, 8. und 9. Versuchsreihe),
8,90 (Mittel aus Aufschwemmung 2 und 3).

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Narkotin bei 18°.

### Tabelle 47.

### Narkotin aus Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0.4 \cdot 10^{-6}$.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 g Narkotin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| | | 1. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 23837 | 22,32 | 9,50 | 12,82 |
| 3 Stunden | „ | 30,57 | „ | 21,07 |
| 5 „ | „ | 41,25 | „ | 31,75 |
| | | 2. Aufschwemmung | | |
| 2 Stunden | 23837 | 28,49 | 9,50 | 18,99 |
| 3 „ | „ | 25,49 | „ | 15,99 |
| 5 „ | „ | 28,49 | „ | 18,99 |
| | | 3. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 23837 | 18,64 | 9,50 | 9,14 |
| 3 Stunden | „ | 18,64 | „ | 9,14 |
| 5 „ | „ | 22,49 | „ | 13,99 |
| | | 4. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 23837 | 23,66 | 9,50 | 14,16 |
| 3 Stunden | „ | 23,66 | „ | 14,16 |
| 5 „ | „ | 25,16 | „ | 15,66 |
| | | 5. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 23837 | 17,80 | 9,50 | 8,30 |
| 3 Stunden | „ | 17,80 | „ | 8,30 |
| 6 „ | „ | 21,24 | „ | 11,74 |

Bei der sehr geringen Leitfähigkeit wässriger Narkotinlösungen wurde der niedrigste Wert als der wahrscheinlichste angenommen und beträgt die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Narkotin bei 18°: 8,30.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Strychninlösungen bei 18°.

### Tabelle 48.

### 14. Versuchsreihe. Käufliches Strychnin.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24 stündiger Rotation $1{,}31 \cdot 10^{-6}$ | 5903 | 28,88 | 7,73 | 21,15 |
| | | 11806 | 46,42 | 11,96 | 34,46 |
| | | 23612 | 65,45 | 20,42 | 45,03 |
| 2 | Nach 72 stündiger Rotation $1{,}32 \cdot 10^{-6}$ | 5206 | 23,27 | 6,92 | 16,35 |
| | | 10412 | 36,77 | 10,65 | 26,12 |
| | | 20824 | 56,89 | 18,11 | 38,78 |

### Tabelle 49.

### 15. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24 stündiger Rotation $1{,}31 \cdot 10^{-6}$ | 5585 | 28,17 | 7,32 | 20,85 |
| | | 11170 | 40,16 | 11,52 | 28,64 |
| | | 22340 | — | — | — |
| 2 | Nach 72 stündiger Rotation $1{,}32 \cdot 10^{-6}$ | 5620 | 29,89 | 7,42 | 22,47 |
| | | 11240 | 47,82 | 11,47 | 36,35 |
| | | 22480 | 65,65 | 19,57 | 46,08 |

## Tabelle 50.

### 16. Versuchsreihe. Strychnin aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}70 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24 stündiger Rotation $1{,}23 \cdot 10^{-6}$ | 4093 | 13,88 | 4,70 | 9,18 |
| | | 8186 | 20,93 | 7,30 | 13,63 |
| | | 16372 | 31,31 | 12,20 | 19,11 |
| 2 | Nach 72 stündiger Rotation $1{,}49 \cdot 10^{-6}$ | 4818 | 17,33 | 6,45 | 10,88 |
| | | 9636 | 26,35 | 9,87 | 16,48 |
| | | 19272 | 41,83 | 16,71 | 25,12 |

## Tabelle 51.

### 17. Versuchsreihe. Dasselbe Präparat.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}72 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung bezw. Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Nach 24 stündiger Rotation $1{,}15 \cdot 10^{-6}$ | 4219 | 16,42 | 4,85 | 11,57 |
| | | 8438 | 24,16 | 7,43 | 16,73 |
| | | 16876 | 35,73 | 12,59 | 23,14 |
| 2 | Nach 72 stündiger Rotation $1{,}34 \cdot 10^{-6}$ | 4402 | 17,80 | 5,89 | 11,91 |
| | | 8804 | 29,39 | 8,02 | 21,37 |
| | | 17608 | — | — | — |

Tabelle 52.

Übersicht über die molekulare elektrische Leitfähigkeit obiger Strychninlösungen[1]) nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers.

| Gesättigte Lösung | | 1. Verdünnung | | 2. Verdünnung | |
|---|---|---|---|---|---|
| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
| 4093 | 9,18 | 8186 | 13,63 | 16372 | 19,11 |
| 4818 | 10,88 | 9636 | 16,48 | 19279 | 25,12 |
| 4219 | 11,57 | 8438 | 16,73 | 16876 | 23,14 |
| 4402 | 11,91 | 8804 | 21,37 | — | — |
| **4382** | **10,88** | **8766** | **17,05** | **17509** | **22,45** |

[1]) Vergl. Tab. 50 und 51.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Strychnin bei 18°.

### Tabelle 53.

### Strychnin aus Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}3 \cdot 10^{-6}$.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| **1. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 4382 | 13,16 | 1,45 | 11,71 |
| 3 Stunden | „ | 13,14 | „ | 11,69 |
| 5 „ | „ | 13,14 | „ | 11,69 |
| **2. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 4382 | 12,95 | 1,45 | 11,50 |
| 3 Stunden | „ | 13,05 | „ | 11,60 |
| 5 „ | „ | 13,05 | „ | 11,60 |
| **3. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 4382 | 13,00 | 1,45 | 11,55 |
| 3 Stunden | „ | 13,10 | „ | 11,65 |

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Strychnin beträgt bei 18°:

10,88 (Mittel aus Tabelle 50 und 51),

11,60 (Mittel aus Tabelle 53, Aufschw. 1—3).

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Brucin bei 18°.

### Tabelle 54.

### Brucin aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}68 \cdot 10^{-6}$.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 466,42 g Brucin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| **1. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 751,3 | 5,65 | 0,51 | 5,14 |
| 2 Stunden | „ | 5,64 | „ | 5,13 |
| 4 „ | „ | 5,64 | „ | 5,13 |
| **2. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 751,3 | 5,17 | 0,51 | 4,66 |
| 3 Stunden | „ | 5,46 | „ | 4,95 |
| 5 „ | „ | 5,46 | „ | 4,95 |
| **3. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 751,3 | 5,81 | 0,51 | 5,30 |
| 3 Stunden | „ | 5,80 | „ | 5,29 |
| 5 „ | „ | 5,80 | „ | 5,29 |
| **4. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 751,3 | 5,71 | 0,51 | 5,20 |
| 3 Stunden | „ | 5,72 | „ | 5,22 |
| 5 „ | „ | 5,71 | „ | 5,20 |
| **5. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 751,3 | 5,64 | 0,51 | 5,13 |
| 3 Stunden | „ | „ | „ | „ |
| 5 „ | „ | „ | „ | „ |

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Brucin beträgt bei 18°:
5,13 (Mittel aus Aufschwemmung 5).

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Chinin bei 18°.

### Tabelle 55.

### Chinin aus Wasser umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}68 \cdot 10^{-6}$.

| Die Leitfähigkeit der Aufschwemmung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 g Chinin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| **1. Aufschwemmung** | | | | |
| 2 Stunden | 1671 | 11,83 | 1,14 | 10,69 |
| 4 „ | „ | „ | „ | „ |
| 6 „ | „ | „ | „ | „ |
| **2. Aufschwemmung** | | | | |
| 1 Stunde | 1671 | 11,83 | 1,14 | 10,69 |
| 3 Stunden | „ | „ | „ | „ |
| 4 „ | „ | „ | „ | „ |
| **3. Aufschwemmung** | | | | |
| 2 Stunden | 1671 | 11,46 | 1,14 | 10,32 |
| 4 „ | „ | „ | „ | „ |
| 5 „ | „ | „ | „ | „ |

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Lösung von Chinin beträgt bei 18°:

10,32 (Mittel aus Aufschwemmung 3).

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Cinchoninlösungen bei 18°.

Tabelle 56.

Versuchsreihe 24 und 25. Käufliches Cinchonin.
Versuchsreihe 26 und 27. Cinchonin aus 85% Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers: Versuchsreihe 24 und 25: $0{,}7 \cdot 10^{-6}$. Versuchsreihe 26 und 27: $0{,}6 \cdot 10^{-6}$.

| No. | Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers nach der Rotation | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 g Cinchonin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 24. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ | 7178 | 61,93 | 8,30 | 53,63 |
| | | 25. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}16 \cdot 10^{-6}$ | 8213 | 66,64 | 9,50 | 57,14 |
| | | 26. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ | 13830 | 23,45 | 15,00 | 8,45 |
| | | 27. Versuchsreihe | | | |
| 1 | $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ | 13240 | 27,41 | 15,15 | 12,26 |

Wie aus den Tabellen 56 und 57 hervorgeht, wurden für die molekulare elektrische Leitfähigkeit gesättigter wässriger Cinchoninlösungen verschiedene Werte erhalten. Die Werte, welche bei Verwendung von käuflichem Cinchonin[1]) erhalten wurden, sind bedeutend höher als die des umkristallisierten Präparats.[2]) Wie schon aus der verschiedenen Löslichkeit der beiden Präparate hervorging, war das käufliche nicht ganz rein und erklärt sich daraus auch die bedeutend grössere Leitfähigkeit.

[1]) Vergl. Tab. 56, Versuchsreihe 24 und 25.
[2]) Vergl. Tab. 56, Versuchsreihe 26 und 27; Tab. 57.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Aufschwemmungen von Cinchonin bei 18°.

### Tabelle 57.

### Cinchonin aus Alkohol umkristallisiert.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers $0{,}3 \cdot 10^{-6}$.

| Die Leitfähigkeit der Lösung wurde gemessen nach | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 g Cinchonin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Lösung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|---|
| | | 1. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 14020 | 26,80 | 4,20 | 22,60 |
| 3 Stunden | „ | „ | „ | „ |
| 6 „ | „ | 29,60 | „ | 25,40 |
| | | 2. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 14020 | 26,96 | 4,20 | 22,76 |
| 2 Stunden | „ | 27,27 | „ | 23,06 |
| 4 „ | „ | „ | „ | „ |
| | | 3. Aufschwemmung | | |
| 1 Stunde | 14020 | 28,34 | 4,20 | 24,14 |
| 3 Stunden | „ | 28,46 | „ | 24,26 |
| 5 „ | „ | „ | „ | „ |

Die Werte, welche bei Verwendung des umkristallisierten Präparates nach den beiden Methoden[1]) erhalten wurden, stimmen ebenfalls nicht gut überein. Da jedoch bei der geringen elektrischen Leitfähigkeit wässriger Cinchoninlösungen die spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des Wassers von wesentlichem Einfluss ist, so dürften die aus den Aufschwemmungen erhaltenen Werte wegen der geringeren Leitfähigkeit des verwendeten Wassers als die wahrscheinlicheren angesehen werden. Es beträgt demnach die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Cinchoninlösung bei 18°: 23,59.[2])

[1]) Vergl. Tab. 56, Versuchsreihe 26 und 27; Tab. 57.

[2]) Mittel aus Aufschwemmung 2 und 3.

## 17. Bestimmung der molekularen elektrischen Leitfähigkeit der Alkaloide bei unendlicher Verdünnung ($\mu_\infty$).

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes bei unendlicher Verdünnung setzt sich nach F. Kohlrausch[1]) additiv zusammen aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Jonen, in diesem Fall aus der Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Alkaloid-Jons und der des negativen Hydroxyl-Jons. Die letztere ist wiederholt bestimmt worden; ihr wahrscheinlichster Wert beträgt nach Kohlrausch[2]) bei 18° 174. Näheres darüber wird weiter unten ausgeführt werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Alkaloid-Jonen lässt sich auf zweierlei Art ermitteln. Nach W. Ostwald[3]) ist die Wanderungsgeschwindigkeit eines organischen Jons abhängig von der Anzahl der im Molekel enthaltenen Atome. Je mehr Atome vorhanden sind, desto geringer ist im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit. Ist eine gewisse Zahl von Atomen erreicht, so sinkt mit dem Hinzutreten weiterer Atome die Wanderungsgeschwindigkeit nur wenig.

Da also die Wanderungsgeschwindigkeit eines organischen Jons von der Zahl der in ihm enthaltenen Atome abhängt, so kann die Wanderungsgeschwindigkeit der Alkaloid-Jonen aus der Analogie mit andern Stoffen der gleichen Atomzahl berechnet werden.

Andererseits lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Alkaloid-Jonen auch durch direkte Messung auf folgende Weise ermitteln. Bekanntlich sind die meisten Salze in wässriger Lösung stark dissoziiert, so dass die Dissoziation sehr verdünnter Lösungen als praktisch voll-

[1]) F. Kohlrausch, Gesetz der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen. Wied. Ann. 6, 167 (1879).

[2]) F. Kohlrausch, Berl. Akad. Berichte 26, 586 (1902).

[3]) W. Ostwald, Zeitschrift für physik. Chemie 1, 75 (1887); 2, 843 (1888). — Vergl. auch Bredig, Zeitschrift für phys. Chemie 13, 197 (1894).

ständig angesehen werden kann. Man hat also nur nötig, die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung zu ermitteln, um die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Jonen zu erhalten. Kennt man ferner die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Jons, so kann die Wanderungsgeschwindigkeit des andern durch Subtraktion gefunden werden.

Bestimmen wir z. B. die elektrische Leitfähigkeit der salzsauren Salze der Alkaloide in grosser Verdünnung, so lässt sich daraus die Wanderungsgeschwindigkeit des Alkaloid-Jons berechnen, indem man von der molekularen Leitfähigkeit des salzsauren Salzes die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit des Chlor-Jons abzieht.

Auf diese letztere Art wurde die Wanderungsgeschwindigkeit von Alkaloid-Jonen wie folgt ermittelt.

Die Lösungen, welche zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit Verwendung fanden, wurden aus der reinen Base und der äquivalenten Menge Salzsäure in der Weise hergestellt, dass ca. 0,2 g des Alkaloides mit soviel Wasser und Salzsäure zusammengebracht wurde, dass eine 250litrige Lösung entstand, d. h. dass das Gewicht einer Molekel des Alkaloides aufgelöst war in 250 Litern Wasser. Nachdem sich das Alkaloid vollständig aufgelöst hatte, wurde noch eine kleine Menge desselben zugegeben, um sicher zu gehen, dass keine freie Salzsäure mehr vorhanden war. Der geringste Überschuss von Salzsäure würde von Einfluss auf die Leitfähigkeit der Lösung sein; dies ist bei einem kleinen Überschuss des Alkaloides nicht wohl der Fall, da dasselbe sehr wenig dissoziiert ist und die Dissoziation durch die Gegenwart seines salzsauren Salzes noch wesentlich zurückgedrängt wird. Zum Vergleich wurden auch die salzsauren Salze selbst zur Herstellung solcher Lösungen benützt, so z. B. salzsaures Morphium und salzsaures Strychnin. Die Salze wurden ebenfalls von der chemischen Fabrik E. Merk, Darmstadt, bezogen und vor ihrer Verwendung 2- bis 3mal aus Wasser umkristallisiert.

Zur Prüfung auf Reinheit und richtigen Kristallwassergehalt wurde der Stickstoff- und Chlorgehalt derselben bestimmt und seien die Ergebnisse hier angeführt.

Salzsaures Morphium (umkristallisiert)
$(C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O)$

Stickstoff: berechnet 3,73 %, gefunden 3,64 %.
Chlor: » 9,43 %, » 9,36 %.

Salzsaures Strychnin (umkristallisiert)
$(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl + 2H_2O)$.

Stickstoff: berechnet 6,90 %, gefunden 6,75 %.
Chlor: » 8,71 %, » 8,85 %.

Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde in demselben Gefäss gemessen, in welchem die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Alkaloidlösungen ausgeführt wurden. Die Verdünnungen geschahen in derselben Weise, wie dort angegeben. Es wurde mit 250litrigen Lösungen begonnen und diese bis zu 8000 Liter verdünnt. Die elektrische Leitfähigkeit des zu den Verdünnungen benützten Wassers wurde am Schluss einer jeden Versuchsreihe gemessen und der erhaltene Wert den Verdünnungen entsprechend in Abzug gebracht, was bei der Leitfähigkeitsbestimmung von Salzlösungen unbedenklich geschehen kann.

Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, nimmt die molekulare elektrische Leitfähigkeit bei sämtlichen Alkaloiden mit Ausnahme von Narkotin bis zu einer Verdünnung von 1000 Litern gleichmässig zu, bei weiterer Verdünnung bleibt sie nach Abzug der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers nahezu konstant. Das salzsaure Narkotin zeigt insofern eine Abweichung, als die molekulare Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung zunimmt und bei einer Verdünnung von mehr als 1000 Litern auch nach Abzug der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers nicht konstant bleibt. Man sieht hieraus, dass das Narkotin eine sehr schwache Base ist, und seine Salze mit zunehmender Verdünnung hydrolytisch gespalten werden.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphium in Verdünnungen von 250 bis 8000 Litern bei 18°.

Tabelle 58.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 303,25 g Morphium gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| **a) Lösung aus Morphium (umkristallisiert) und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}28 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 82,60 | 0,33 | 82,27 |
| 512 | 85,44 | 0,66 | 84,78 |
| 1024 | 87,74 | 1,32 | 86,42 |
| 2048 | 90,35 | 2,64 | 87,71 |
| 4096 | 92,54 | 5,28 | 87,26 |
| 8192 | 97,96 | 10,56 | 87,40 |
| **b) Lösung aus salzsaurem Morphium bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des zu den Verdünnungen benützten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}28 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256,5 | 81,52 | 0,33 | 81,19 |
| 513 | 84,60 | 0,66 | 83,94 |
| 1026 | 86,78 | 1,32 | 85,46 |
| 2052 | 89,73 | 2,64 | 87,09 |
| 4104 | 92,72 | 5,28 | 87,44 |
| 8208 | 97,75 | 10,56 | 87,19 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von salzsaurem Papaverin in Verdünnungen von 250 bis 8000 Litern bei 18°.

Tabelle 59.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 339,25 g Papaverin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| **a) Lösung aus käuflichem Papaverin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}45 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 258 | 83,08 | 0,38 | 82,70 |
| 516 | 84,93 | 0,76 | 84,17 |
| 1032 | 87,24 | 1,52 | 85,72 |
| 2064 | 90,16 | 3,04 | 87,12 |
| 4128 | 93,84 | 6,08 | 87,76 |
| 8256 | 100,29 | 12,16 | 88,13 |
| **b) Lösung aus umkristallisiertem Papaverin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des zu den Verdünnungen benützten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}30 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 260 | 82,83 | 0,34 | 82,49 |
| 520 | 85,22 | 0,68 | 84,54 |
| 1040 | 87,30 | 1,36 | 85,94 |
| 2080 | 89,89 | 2,72 | 87,17 |
| 4160 | 93,84 | 5,44 | 88,40 |
| 8320 | 99,16 | 10,88 | 89,02 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Narkotin in Verdünnungen von ca. 250 bis 8000 Litern bei 18°.

### Tabelle 60.

Lösung aus umkristallisiertem Narkotin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}83 \cdot 10^{-6}$.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 413,27 g Narkotin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| 251.3 | 90,22 | 0,47 | 89,75 |
| 502.6 | 98,06 | 0,94 | 97,12 |
| 1005.2 | 103,80 | 1,88 | 101,92 |
| 2010.4 | 111,80 | 3,76 | 108,04 |
| 4020.8 | 120,60 | 7,52 | 113,08 |
| 8041.6 | 129,30 | 15,04 | 114,26 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Brucin in Verdünnungen von ca. 250 bis 8000 Litern bei 18°.

### Tabelle 61.

Brucin gelöst in der äquivalenten Menge Salzsäure.

Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}05 \cdot 10^{-6}$.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 466,42 g Brucin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| 256 | 82,53 | 0,25 | 82,28 |
| 512 | 84,08 | 0,50 | 83,58 |
| 1024 | 85,54 | 1,00 | 84,54 |
| 2048 | 87,50 | 2,00 | 85,50 |
| 4096 | 89,62 | 4,00 | 85,62 |
| 8192 | 93,53 | 8,00 | 85,53 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von salzsaurem Strychnin in Verdünnungen von ca. 250 bis 8000 Litern bei 18°.

Tabelle 62.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 334,3 g Strychnin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| **a) Lösung aus Strychnin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}53 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 81,44 | 0,39 | 81,05 |
| 512 | 85,63 | 0,78 | 84,85 |
| 1024 | 87,47 | 1,56 | 85,91 |
| 2048 | 89,95 | 3,12 | 86,83 |
| 4096 | 93,45 | 6,24 | 87,21 |
| 8192 | 99,91 | 12,48 | 87,43 |
| **b) Lösung aus salzsaurem Strychnin bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}58 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 81,44 | 0,41 | 82,86 |
| 512 | 85,86 | 0,82 | 85,04 |
| 1024 | 88,49 | 1,64 | 86,85 |
| 2048 | 91,15 | 3,28 | 87,82 |
| 4096 | 94,93 | 6,56 | 88,37 |
| 8192 | 101,30 | 13,12 | 88,18 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von salzsaurem Chinin in Verdünnungen von ca. 250 bis 8000 Litern bei 18°.

Tabelle 63.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 378,38 g Chinin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| **a) Lösung aus käuflichem salzsaurem Chinin bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}01 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 82,74 | 0,25 | 82,49 |
| 512 | 85,25 | 0,5 | 84,75 |
| 1024 | 87,93 | 1,00 | 86,93 |
| 2048 | 89,65 | 2,00 | 87,65 |
| 4096 | 92,90 | 4,00 | 88,90 |
| 8192 | 97,10 | 8,00 | 89,10 |
| **b) Lösung aus umkristallisiertem salzsaurem Chinin bereitet.** | | | |
| Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}00 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 85,21 | 0,25 | 84,96 |
| 512 | 87,25 | 0,50 | 86,75 |
| 1024 | 89,70 | 1,00 | 88,70 |
| 2048 | 91,10 | 2,00 | 89,10 |
| 4096 | 93,60 | 4,00 | 89,60 |
| 8192 | 97,56 | 8,00 | 89,56 |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von salzsaurem Cinchonin in Verdünnungen von 250 bis 8000 Litern bei 18°.

Tabelle 64.

| Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 294,3 g Cinchonin gelöst ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit ohne Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers | Abzug für das zur Verdünnung benützte Wasser | Molekulare elektrische Leitfähigkeit nach Abzug der spezifisch-elektrischen Leitfähigkeit des Wassers |
|---|---|---|---|
| a) Lösung aus käuflichem Cinchonin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet. Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}10 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 250 | 80,09 | 0,26 | 79,84 |
| 500 | 83,46 | 0,52 | 82,90 |
| 1000 | 86,43 | 1,10 | 85,33 |
| 2000 | 88,26 | 2,20 | 86,06 |
| 4000 | 90,90 | 4,40 | 86,50 |
| 8000 | 95,92 | 8,80 | 87,12 |
| b) Lösung aus umkristallisiertem Cinchonin und der äquivalenten Menge Salzsäure bereitet. Spezifisch-elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers am Schluss des Versuches $1{,}00 \cdot 10^{-6}$. | | | |
| 256 | 82,68 | 0,26 | 82,42 |
| 512 | 84,43 | 0,52 | 83,91 |
| 1024 | 87,16 | 1,04 | 86,12 |
| 2048 | 88,45 | 2,08 | 86,37 |
| 4096 | 90,84 | 4,16 | 86,68 |
| 8192 | 95,30 | 8,32 | 86,98 |

Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der Alkaloid-Jonen wurden die Mittelwerte aus den Verdünnungen von 2000 bis 8000 Litern verwendet. Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlor-Jons wurde der von F. Kohlrausch[1]) für diese Verdünnung berechnete Wert = 65 in Abzug gebracht. Die dadurch erhaltenen Werte wurden nach Aufrundung auf ganze Zahlen[2]) als Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaloid-Jonen den Berechnungen von $\mu_\infty$ zugrunde gelegt.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der molekularen elektrischen Leitfähigkeit, sowie die daraus berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten zusammengestellt.

## Übersicht über die Wanderungsgeschwindigkeiten von Alkaloid-Jonen.

Tabelle 65.

| Name des Alkaloides | Zahl der Atome im Molekül | Molekulare elektrische Leitfähigkeit, Mittel aus 2000—8000 Lit. | Wanderungsgeschwindigkeit des Alkaloid-Jons | Wanderungsgeschwindigkeit, aufgerundet auf ganze Zahlen | Nummer der Tabelle |
|---|---|---|---|---|---|
| Morphium | 40 | 87,34 | 22,36 | 23 | 58a u. b |
| Cinchonin | 44 | 86,62 | 21,62 | 22 | 64a u. b |
| Papaverin | 46 | 88,43 | 23,43 | 24 | 59a u. b |
| Strychnin | 47 | 87,63 | 22,63 | 23 | 62a u. b |
| Chinin | 48 | 88,98 | 23,98 | 24 | 63a u. b |
| Brucin | 55 | 85,55 | 20,55 | 21 | 61 |

[1]) Wied. Annal. 66, 795.

[2]) Die Berechnung geschah in der Weise, dass zu der durch direkte Messung erhaltenen Wanderungsgeschwindigkeit des Alkaloid-Jons 0,5 addiert und dann auf ganze Zahlen abgerundet wurde. Man ging dabei von der Annahme aus, dass von unendlicher bis 10000litriger Verdünnung ein Abfall von 0,5 stattgefunden habe.

## 18. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl- und Wasserstoff-Jons bei 18° und 25°.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl- und Wasserstoff-Jons ist noch nicht mit genügender Sicherheit ermittelt. Als wahrscheinlichste Werte werden die von F. Kohlrausch[1]) angesehen. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons beträgt nach demselben bei 18° 174, bei 25° 196; die des Wasserstoff-Jons bei 18° 318, bei 25° 352 in reziproken Ohm. W. Ostwald[2]) gibt für die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons bei 25° 347 an. Vor kurzem haben A. A. Noyes und G. V. Sammet[3]) die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons aus der Überführungszahl von Salzsäure berechnet und für die Temperatur von 18° 330, von 25° 365 gefunden.

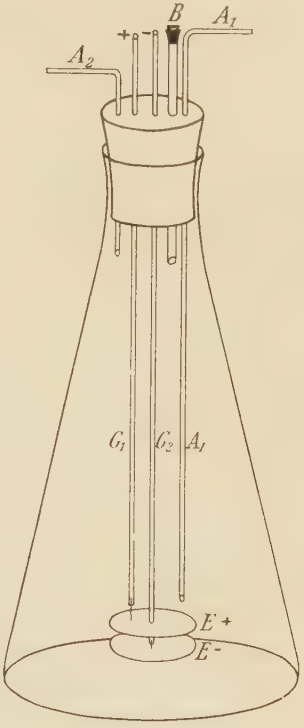
Da diese Werte für die Berechnung von $\mu_\infty$ bei Basen und Säuren von besonderer Wichtigkeit sind, so schien es nicht unangebracht zu sein, dieselben nochmals zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die elektrische Leitfähigkeit sehr verdünnter wässriger Lösungen von Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxyd, beziehungsweise Salzsäure und Bromwasserstoffsäure gemessen. Es wurde dabei von derselben Annahme ausgegangen, wie im vorhergehenden Abschnitt bei der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Alkaloid-Jonen näher ausgeführt ist, dass diese Stoffe in verdünnten Lösungen nahezu vollständig dissoziiert seien, und dass die elektrische Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung sich nur noch aus der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Jonen zusammensetze. Während aber die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter wässriger Salzlösungen ohne be-

[1]) Berl. Akad. Ber. 26, 586 (1902).

[2]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch phys. chem. Messungen, Leipzig, S. 415.

[3]) Zeitschrift für phys. Chemie 43, 49 (1903).

sondere Schwierigkeit möglich ist, macht sich bei Säuren und Basen die elektrische Leitfähigkeit des zur Lösung bezw. Verdünnung benützten Wassers sehr bald bemerkbar. Ausserdem ist bei Basen die Kohlensäure der Luft von grossem Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Bei Salzen nimmt die molekulare elektrische Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zu und bleibt nach Abzug der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers bei Verdünnungen über 1000 Litern nahezu konstant. Bei Säuren und Basen dagegen ist sehr bald ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit zu bemerken. Dieses Zurückgehen der elektrischen Leitfähigkeit ist hauptsächlich von der Beschaffenheit des Wassers abhängig. Es wurde deshalb auf die Herstellung des Wassers besondere Sorgfalt verwendet und die Versuche unter Anwendung noch weiterer Vorsichtsmassregeln folgendermassen ausgeführt: Das zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen benützte Gefäss wurde eigens hiezu hergestellt. Die Gestalt und Einrichtung ist aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich. Es bestand aus einem Erlenmeyer Kolben aus Jenaer Glas von 750 cm³ Inhalt. Als Elektroden (E+ und E -) befanden sich darin runde Platinbleche von 3 cm Durchmesser und 1 cm Abstand. Dieselben waren mittels eines Platinstiftes an lange Glasröhren ($G_1$ und $G_2$) befestigt, so dass sie bis ins untere Drittel des Gefässes reichten. Die Glas-



röhren wurden zur Herstellung des Kontaktes mit Quecksilber gefüllt. Das Gefäss wurde verschlossen mit einem Gummistopfen, durch welchen die beiden Glasröhren geführt waren. Ausserdem gingen durch den Stopfen zwei engere Glasröhren, von denen die eine ($A_1$) bis an die Elektroden, die andere ($A_2$) bis unter den Stopfen reichte. Diese dienten dazu, Luft oder irgend ein anderes Gas durch die Flüssigkeit zu leiten. Eine weitere mit einem Gummistopfen verschlossene Röhre (B), die unter dem Stopfen endigte, war zum Einführen der zu messenden Stoffe bestimmt.

Zum Platinieren der Elektroden wurde eine ca. 3%ige wässrige Platinchloridlösung mit einem Zusatz von $^1/_{40}$% Bleiacetat nach Lummer und Kurlbaum verwendet. Die Kapazität des Gefässes wurde mit $^1/_{50}$ Chlorkaliumlösung bestimmt.

## Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons.

Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxyd war es vor allem nötig, die Kohlensäure der Luft möglichst auszuschliessen, da dieselbe, auch in geringer Menge vorhanden, eine bedeutende Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen hervorrufen würde. An Stelle der schnell wandernden Hydroxyl-Jonen treten die viel langsamer wandernden Kohlensäure-Jonen ($HCO_3$-Jonen). Um dies möglichst zu verhindern, wurden die Lösungen aus metallischem Natrium, Kalium oder Lithium im Leitfähigkeitsgefäss selbst hergestellt und während der Dauer des ganzen Versuchs Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und vor seinem Eintritt in das Gefäss durch 6 Waschflaschen geleitet. Dieselben enthielten nacheinander Kaliumpermanganat-, Silbernitrat-,

Bleiacetat-, Quecksilberchlorid-, Kaliumhydroxydlösung und Wasser. Um zu sehen, ob der erhaltene Wasserstoff ganz rein sei, wurden blinde Versuche ausgeführt. Das Leitfähigkeitsgefäss wurde mit reinem Wasser gefüllt, und längere Zeit Wasserstoff hindurchgeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde die elektrische Leitfähigkeit des Wassers gemessen. Ein derartiger Versuch sei im folgenden angegeben:

| Temperatur | Zeit der Messung | Spez.-elektr. Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| $24^{98}$ | $10^{\underline{10}}$ | $0{,}74 \cdot 10^{-6}$ |
| „ | $10^{20}$ | 0,65 „ |
| „ | $11^{00}$ | 0,62 „ |
| „ | $12^{\underline{10}}$ | 0,62 „ |
| „ | $1^{\underline{20}}$ | 0,59 „ |
| „ | $3^{00}$ | 0,59 „ |

Wie hieraus ersichtlich ist, nahm die Leitfähigkeit des Wassers innerhalb 5 Stunden noch um $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ ab.

Nachdem man sich auf diese Weise überzeugt hatte, dass das Wasser eine genügende Reinheit besass, wurde die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalihydroxydlösungen folgendermassen ausgeführt.

Das Leitfähigkeitsgefäss wurde mit Wasser gefüllt, die Menge desselben durch Wägen genau festgestellt, die Elektroden eingesetzt, das ganze in einen Thermostaten von $18^0$ gestellt, und Wasserstoff durch das Wasser geleitet. Nachdem die Luft aus dem Gefäss durch den Wasserstoff verdrängt war, wurde durch das weitere Rohr ein kleines Stückchen Natrium, Kalium oder Lithium, welches aus einem grösseren Stück unter Petroleum herausgeschnitten worden war, eingeworfen. Durch Umschwenken ging dasselbe leicht und ohne Gefahr in Lösung. Nachdem die Temperatur konstant war, wurde die elektrische Leitfähigkeit gemessen, dann das Gefäss in einen Thermostaten von $25^0$ gestellt, und nach Ausgleich der Temperatur,

was ca. eine Stunde dauerte, dieselbe Lösung bei 25° gemessen. Durch Zurückbringen in den Thermostaten von 18° wurde die erste Bestimmung kontrolliert.

Der Gehalt der Lösung an Natrium- bezw. Kalium- oder Lithiumhydroxyd wurde durch Übersättigen mit $\frac{1}{10}$ n Salzsäure und Zurücktitrieren mit ca. $\frac{1}{10}$ n Barytlauge festgestellt. Als Indikatoren wurden Phenolphtalein und Jodeosin verwendet. Bei Verwendung von Phenolphtalein wurde die Lösung im Leitfähigkeitsgefäss, nachdem die Elektroden herausgenommen und abgespült worden waren, titriert. Bei Verwendung von Jodeosin wurde die Lösung in ein Stöpselglas gespült, mit Äther überschichtet und wie üblich titriert. Aus den verbrauchten $cm^3$ Salzsäure wurde dann die Konzentration der Lösung berechnet und durch Multiplikation der ein Mol Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxyd enthaltenden Anzahl $cm^3$ mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit die molekulare elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Lösung erhalten.

Bei Verwendung von Phenolphtalein als Indikator wurden etwas höhere Werte erhalten, als bei Verwendung von Jodeosin. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass bei ersterem Indikator die Kohlensäure mittitriert wurde. Wenn dieselbe während des Durchleitens von Wasserstoff so ziemlich ausgeschlossen war, so war es doch möglich, dass die Lösung während des Titrierens, das bei einer Menge von 700 $cm^3$ immerhin einige Zeit beansprucht, soviel Kohlensäure absorbierte, dass dadurch ein Fehler entstehen konnte. Jodeosin dagegen als stärkere Säure wird von der schwachen Kohlensäure nicht beeinflusst. Die erhaltenen Werte sind deshalb etwas niedriger.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die aufgeführten Einzelwerte sind die Mittel aus je 3 mit verschiedenen Widerständen gemessenen Bestimmungen.

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litriger Lösungen von Natriumhydroxyd.

Tabelle 66.
(Indikator Phenolphtalein.)

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 40 g Na OH gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1035 | $18^{00}$ | 216,9 | $25^{02}$ | 247,2 | $17^{98}$ | 216,3 |
| 2 | 2035 | $18^{00}$ | 221,9 | $25^{05}$ | 251,9 | $18^{00}$ | 221,9 |
| 3 | 1494 | $17^{95}$ | 220,0 | $25^{02}$ | 249,9 | $17^{90}$ | 219,3 |
| Mittel | **1521** | **$18^{00}$** | **219,5** | **$25^{03}$** | **249,5** | **$17^{97}$** | **219,00** |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litriger Lösungen von Natriumhydroxyd.

Tabelle 67.
(Indikator Jodeosin.)

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 40 g Na OH gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 902,0 | $18^{00}$ | 213,6 | $24^{98}$ | 243,6 | $18^{01}$ | 213,9 |
| 2 | 978,8 | $17^{98}$ | 210,5 | $24^{99}$ | 242,2 | $18^{00}$ | 212,1 |
| 3 | 1349,0 | $18^{02}$ | 213,4 | $25^{01}$ | 243,8 | $18^{00}$ | 214,2 |
| 4 | 1750,0 | $17^{98}$ | 213,5 | $24^{98}$ | 245,1 | $18^{00}$ | 214,6 |
| 5 | 1648,0 | $17^{99}$ | 214,3 | $24^{97}$ | 242,9 | $17^{98}$ | 213,4 |
| 6 | 1315,0 | $17^{96}$ | 212,6 | $25^{01}$ | 242,3 | $18^{02}$ | 213,3 |
| Mittel | **1323,8** | **$17^{99}$** | **213,0** | **$24^{99}$** | **243,3** | **$18^{00}$** | **213,6** |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litriger Lösungen von Kaliumhydroxyd.

Tabelle 68.
(Indikator Jodeosin.)

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 56 g KOH gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1476,0 | 17.97 | 234,3 | 25.00 | 266,6 | 17.99 | 234,3 |
| 2 | 1182,0 | 18.01 | 233,3 | 25.00 | 265,4 | 18.00 | 233,3 |
| 3 | 1265,0 | 17.98 | 231,4 | 24.97 | 263,2 | 18.00 | 232,0 |
| 4 | 942,8 | 17.98 | 232,4 | 25.00 | 264,0 | — | — |
| 5 | 1408,0 | 18.01 | 233,4 | 24.99 | 266,4 | 18.00 | 233,0 |
| 6 | 1336,0 | 18.02 | 232,9 | 25.03 | 266,0 | 18.01 | 232,9 |
| Mittel | **1268,3** | **18.00** | **233,0** | **25.00** | **265,3** | **18.00** | **233,1** |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litriger Lösungen von Lithiumhydroxyd.

Tabelle 69.
(Indikator Jodeosin.)

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 24,04 g gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 376,1 | 18.03 | 201,3 | 25.00 | 229,4 | 18.00 | 201,6 |
| 2 | 1165,0 | 18.03 | 202,0 | 24.96 | 230,0 | 18.00 | 202,4 |
| 3 | 1777,0 | 18.00 | 202,4 | 24.99 | 231,3 | 18.00 | 202,7 |
| 4 | 695,8 | 18.00 | 201,8 | 25.00 | 229,5 | 18.00 | 201,9 |
| 5 | 844,1 | 17.98 | 204,1 | 24.98 | 231,8 | 17.95 | 203,3 |
| 6 | 1415,0 | 17.95 | 201,4 | 24.96 | 229,8 | 17.95 | 201,4 |
| Mittel | **1045,5** | **17.99** | **202,0** | **24.98** | **230,3** | **18.00** | **202,2** |

Den weiteren Berechnungen sollen die Werte zugrunde gelegt werden, welche bei Verwendung von Jodeosin als Indikator erhalten wurden. Es ergeben sich dann für die Temperatur von 18° folgende Mittelwerte:

| | | |
|---|---|---|
| Na OH | $v = 1323{,}8$ | $\mu_v = 213{,}3$ |
| K OH | $v = 1268{,}3$ | $\mu_v = 233{,}0$ |
| Li OH | $v = 1045{,}5$ | $\mu_v = 202{,}1$ |

Durch Abzug der von Kohlrausch[1]) für diese Verdünnung für das Na-, K- und Li-Jon angegebenen Werte erhalten wir für das Hydroxyl-Jon folgende Werte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| (Na + OH) 213,3 | — (Na) 43,1 | = (OH) | 170,2 |
| (K + OH) 233 | — (K) 63,9 | = „ | 169,1 |
| (Li + OH) 202,2 | — (Li) 34,20 | = „ | 168,0 |

Der Mittelwert für OH beträgt 169,0. Nehmen wir nach Kohlrausch[2]) an, dass von unendlicher bis 1000 litriger Verdünnung ein Abfall von 3 Einheiten stattgefunden habe, so erhalten wir für die

Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons bei 18° **172**.

Der von Kohlrausch extrapolierte Wert beträgt 174.[3])

Für die Temperatur von 25° würde sich analog aus der molekularen Leitfähigkeit der Lösungen folgender Wert berechnen:

| | | |
|---|---|---|
| Na OH | $v = 1323{,}8$ | $\mu_v = 243{,}3$ |
| K OH | $v = 1268{,}3$ | $\mu_v = 265{,}3$ |
| Li OH | $v = 1045{,}5$ | $\mu_v = 230{,}3$ |

Die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit des Na-, K- und Li-Jons für diese Verdünnung erhalten wir durch Multiplikation[4]) obiger Werte bei 18° mit den von

[1]) Wiedemanns Annal. 66, 795.

[2]) Wiedemanns Annal. 66, 794.

[3]) Berl. Akad. Ber. 26, 586 (1902).

[4]) Die Werte bei 25° wurden erhalten durch Multiplikation der Werte bei 18° mit $(1 + [t - 18]\,\alpha)$.

Kohlrausch[1]) ermittelten Temperaturkoeffizienten für das betreffende Jon. Ziehen wir diese von der molekularen Leitfähigkeit der Lösungen ab, so ergeben sich für das Hydroxyl-Jon folgende Werte:

(Na + OH) 243,3 — (Na) 50,5 = (OH) 192,8
(K + OH) 265,3 — (K) 73,6 = „ 191,7
(Li + OH) 230,3 — (Li) 40,6 = „ 189,9

Der Mittelwert daraus ist 191,5, addieren wir hier der Temperatur entsprechend 3,4, so erhalten wir für die

Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons bei 25° 194,9.

Nach Kohlrausch würde sich aus der Wanderungsgeschwindigkeit bei 18° (174) und dem Temperaturkoeffizienten des Hydroxyl-Jons ($\alpha = 0{,}018$) die Wanderungsgeschwindigkeit bei 25° zu 196 berechnen.

## Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons.

Zu der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wurde dasselbe Leitfähigkeitsgefäss verwendet. Das Einleiten von Wasserstoff konnte jedoch wegfallen, da die Kohlensäure bei der elektrischen Leitfähigkeit der Säuren nicht in dem Masse in Betracht kommt, wie bei den Basen. Die Dissoziation der ohnehin nur wenig dissoziierten Kohlensäure wird durch die Gegenwart der stark dissoziierten Salzsäure noch erheblich zurückgedrängt. Ein Einleiten von Wasserstoff wurde aber auch deshalb unterlassen, weil dadurch ein Verlust an Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure hätte stattfinden können.

Der Gehalt der Lösungen an Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n Barytlauge ermittelt und daraus die Konzentration und die molekulare

[1]) Berl. Akad. Berichte 26, 586 (1902).

Leitfähigkeit derselben berechnet. Als Indikatoren wurden Phenolphtalein, Methylorange und Jodeosin verwendet. Dabei wurden, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist, verschiedene Resultate erhalten. Bei der Verwendung von Phenolphtalein wurden in diesem Fall die niedersten Werte erhalten. Dies stimmt mit der obigen Annahme, dass die Kohlensäure bei der Titration beteiligt ist, überein. Ihr Einfluss musste sich diesmal in entgegengesetzter Richtung bemerkbar machen. Die mit Methylorange als Indikator erhaltenen Werte sind grösser, als die mit Jodeosin. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei der grossen Menge Lösung (ca. 700 $cm^3$) der Umschlag von rosa nach gelb nicht scharf zu erkennen war. Die bei Verwendung von Jodeosin erhaltenen Werte liegen in der Mitte und dürften dieselben auch hier als die Richtigsten angesehen werden, da einerseits der Einfluss der Kohlensäure ausgeschlossen ist, andererseits der Umschlag von farblos nach rosa sehr scharf eintritt.

In den beiliegenden Tabellen sind die Bestimmungen der molekularen elektrischen Leitfähigkeit von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zusammengestellt. Die aufgeführten Werte sind auch hier die Mittelwerte aus je 3 mit verschiedenen Widerständen gemessenen Bestimmungen.

Die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons erfolgte in derselben Weise, wie die des Hydroxyl-Jons.

Legen wir auch hier nur die Werte zugrunde, welche bei Verwendung von Jodeosin als Indikator erhalten wurden, so bekommen wir für

| | | |
|---|---|---|
| HCl | $v = 1275$ | $\mu_v = 378{,}5$ |
| HBr | $v = 1155$ | $\mu_v = 378{,}0$ |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litriger Lösungen von Salzsäure.

Tabelle 70.

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 36,45 g HCl gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Indikator Phenolphtalein | | | | |
| 1 | 788,1 | 17 95 | 360,0 | 25 15 | 405,1 | — | — |
| 2 | 633,1 | 18 05 | 364,0 | 24 95 | 404,5 | 17 99 | 364,6 |
| 3 | 628,4 | 18 00 | 363,9 | 25 02 | 406,8 | 18 02 | 365,4 |
| | | | Indikator Methylorange | | | | |
| 4 | 773,6 | 18 06 | 381,7 | 24 98 | 424,3 | 18 06 | 381,7 |
| 5 | 759,0 | 18 06 | 385,2 | 25 04 | 430,6 | 18 02 | 385,8 |
| 6 | 803,2 | 18 07 | 387,3 | 25 05 | 431,3 | 18 10 | 388,4 |
| | | | Indikator Jodeosin | | | | |
| 7 | 1251,0 | 17 98 | 377,6 | 25 00 | 420,8 | 18 00 | 378,4 |
| 8 | 1335,0 | 18 04 | 377,6 | 24 98 | 421,0 | 18 06 | 378,8 |
| 9 | 1246,0 | 18 02 | 378,2 | 25 00 | 421,0 | 18 00 | 378,4 |
| 10 | 1266,0 | 18 02 | 379,8 | 25 00 | 423,5 | 18 02 | 379,5 |
| Mittel | **1275** | **18 00** | **378,3** | **25 00** | **421,5** | **18 03** | **378,7** |

## Molekulare elektrische Leitfähigkeit ca. 1000litr. Lösungen von Bromwasserstoffsäure. (Indikator Jodeosin.)

Tabelle 71.

| No. | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol = 80,97 g gelöst ist | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Temperatur | Molekulare elektrische Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1500,0 | 18 00 | 378,5 | 25 00 | 420,5 | — | — |
| 2 | 1004,0 | 18 02 | 379,8 | 24 98 | 423,8 | 18 01 | 380,0 |
| 3 | 1104,0 | 17 97 | 376,3 | 24 96 | 420,0 | 17 99 | 377,5 |
| 4 | 1081,0 | 18 00 | 378,0 | 25 02 | 421,0 | 18 01 | 378,0 |
| 5 | 1087,0 | 18 01 | 376,7 | 24 99 | 420,5 | 18 01 | 378,0 |
| Mittel | **1155** | **18 01** | **377,8** | **25 00** | **421,2** | **18 00** | **378,3** |

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Chlor-Jons beträgt nach Kohlrausch[1]) für diese Verdünnung 64,6. Nach den neuesten Berechnungen von Kohlrausch[2]) beträgt die Wanderungsgeschwindigkeit des Brom-Jons bei unendlicher Verdünnung 67,63, die des Chlor-Jons 65,44. Demnach ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Brom-Jons um 2 Einheiten grösser als die des Chlor-Jons. Wir setzen daher für die Verdünnung von ca. 5000 Litern für das Brom-Jon 66,60. Ziehen wir diese Werte von der molekularen elektrischen Leitfähigkeit der Säuren ab, so erhalten wir für das Wasserstoff-Jon folgende Werte:

$$(H + Cl)\ 378{,}5 - (Cl)\ 64{,}6 = (H)\ 313{,}9$$
$$(H + Br)\ 378 - (Br)\ 66{,}6 = (H)\ 311{,}4$$

Daraus ergibt sich als Mittelwert 312,6. Addieren wir nach dem Vorschlag von Kohlrausch noch 4 Einheiten, so ist

die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons bei $18^0$ **316,6.**

Der von Kohlrausch angegebene Wert beträgt 318 bei $18^0$.

Für die Temperatur von $25^0$ haben wir folgende zwei Werte:

| | | |
|---|---|---|
| HCl | $v = 1275$ | $\mu_v = 421{,}5$ |
| HBr | $v = 1155$ | $\mu_v = 421{,}2$ |

Die nach den Angaben von Kohlrausch[2]) aus dem Temperaturkoefizienten und obigen Werten für $25^0$ berechneten Werte sind für Cl 74,4 und für Br 76,6. Demnach erhalten wir für das Wasserstoff-Jon:

$$(H + Cl)\ 421{,}5 - (Cl)\ 74{,}4 = (H)\ 347{,}1$$
$$(H + Br)\ 421{,}2 - (Br)\ 76{,}6 = (H)\ 344{,}6$$

[1]) Wiedemanns Annal. 66, 795.

[2]) Berl. Akad. Berichte 26, 586 (1902).

Addieren wir zu dem Mittelwert 345,8 entsprechend der Temperatur 4,4, so erhalten wir für die

Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons bei 25° **350,2.**

Der nach Kohlrausch berechnete Wert beträgt 352 bei 25°.

## 19. Berechnung der Affinitätskonstanten der Alkaloide.

Die für die Berechnung der Affinitätskonstante von W. Ostwald aufgestellte Gleichung lautet, wie schon oben angegeben ist:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v} = k$$

$\mu_v$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Alkaloidlösungen und $\mu_\infty$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sind im vorhergehenden bestimmt und berechnet worden. Wir können demnach, da v ebenfalls bekannt ist, zur Berechnung der Affinitätskonstanten der Alkaloide übergehen.

Die Werte, welche den Berechnungen zugrunde gelegt wurden, sind in der folgenden Tabelle nochmals angegeben. $\mu_\infty$ wurde erhalten durch Addition der Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons[1]) und der des betreffenden Alkaloid-Jons. Da bei Narkotin die Wanderungsgeschwindigkeit des Alkaloid-Jons aus der molekularen elektrischen Leitfähigkeit seines salzsauren Salzes nicht ermittelt werden konnte, so wurde dafür die Wanderungsgeschwindigkeit des ähnlich zusammengesetzten Papaverin-Jons angenommen. Der Dissoziationsgrad $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist in Prozenten, die Affinitätskonstante $k = K$ dem 100fachen Werte angegeben.

[1]) Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons ist der durch eigene Messung bestimmte Wert 172 angenommen.

## Affinitätskonstanten der Alkaloide.

Tabelle 72.

| Seitenzahl und Nummer der Tabelle, aus welcher die Werte für die molekulare elektrische Leitfähigkeit entnommen sind | Anzahl der Liter, in denen 1 Mol Alkaloid enthalten ist | Molekulare elektrische Leitfähigkeit | Dissoziationsgrad in Prozenten | Affinitätskonstante 100 k |
|---|---|---|---|---|
| **Narkotin $\mu_\infty = 172 + 24 = 196$** | | | | |
| S. 87, Tab. 47 | 23837 | 8,30 | 4,24 | **0,000008** |
| **Papaverin $\mu_\infty = 172 + 24 = 196$** | | | | |
| S. 85, Tab. 45 | 7634 | 8,75 | 4,46 | 0,0000273 |
| „ 86, „ 46 | 7634 | 8,90 | 4,54 | 0,0000283 |
| Mittel: | — | — | — | **0,0000278** |
| **Strychnin $\mu_\infty = 172 + 23 = 195$** | | | | |
| S. 90, Tab. 52 | 4382 | 10,88 | 5,58 | 0,0000753 |
| „ „ „ „ | 8766 | 17,05 | 8,80 | 0,0000955 |
| „ „ „ „ | 17509 | 22,45 | 11,00 | 0,0000855 |
| „ 91, „ 53 | 4382 | 11,60 | 6,00 | 0,0000860 |
| Mittel: | — | — | — | **0,0000856** |
| **Brucin $\mu_\infty = 172 + 21 = 193$** | | | | |
| S. 92, Tab. 54 | 751,3 | 5,13 | 2,65 | **0,0000966** |
| **Morphium $\mu_\infty = 172 + 23 = 195$** | | | | |
| S. 83, Tab. 43 | 2160 | 8,95 | 4,60 | 0,000102 |
| „ „ „ „ | 4320 | 14,34 | 7,40 | 0,000135 |
| „ 84, „ 44 | 2134 | 9,48 | 4,66 | 0,000116 |
| Mittel: | — | — | — | **0,000118** |
| **Cinchonin $\mu_\infty = 172 + 22 = 194$** | | | | |
| S. 95, Tab. 57 | 14020 | 23,59 | 12,16 | **0,000120** |
| **Chinin $\mu_\infty = 172 + 24 = 196$** | | | | |
| S. 93, Tab. 55 | 1671 | 10,32 | 5,30 | **0,000172** |

## Übersicht über die Löslichkeit, Affinitätskonstante und den Dissoziationsgrad der Alkaloide.

Tabelle 73.

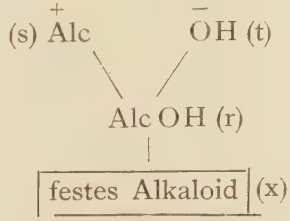
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Name des Alkaloides | Molekulargewicht | Affinitätskonstante $K = 100\,k$ | Anzahl der Liter gesättigter wässriger Lösung, in denen 1 Mol enthalten ist | Dissoziationsgrad in Prozenten | In 1 Liter Wasser von 18° sind gelöst | | Von dem gelösten Alkaloid ist | | | |
| | | | | | | | nicht dissoziiert | | dissoziiert | |
| | | | | | Gramm | Millimol | Gramm | Millimol | Gramm | Millimol |
| Narkotin | 413,27 | 0,000008 | 23837,0 | 4,24 | 0,01734 | 0,04195 | 0,0166 | 0,04017 | 0,0007352 | 0,001778 |
| Papaverin | 339,25 | 0,0000278 | 7634,0 | 4,50 | 0,0445 | 0,1311 | 0,0420 | 0,1252 | 0,00200 | 0,005902 |
| Strychnin | 334,30 | 0,0000856 | 4382,0 | 6,00 | 0,0766 | 0,2292 | 0,0720 | 0,2155 | 0,004596 | 0,01375 |
| Brucin | 466,42 | 0,0000966 | 751,3 | 2,65 | 0,6213 | 1,3320 | 0,6048 | 1,2970 | 0,01646 | 0,03530 |
| Morphium | 303,25 | 0,000118 | 2134,0 | 4,73 | 0,1428 | 0,4709 | 0,1361 | 0,4487 | 0,006725 | 0,02218 |
| Cinchonin | 294,30 | 0,000120 | 14020,0 | 12,16 | 0,0210 | 0,07137 | 0,01845 | 0,0627 | 0,002548 | 0,00866 |
| Chinin | 378,38 | 0,000172 | 1671,0 | 5,30 | 0,2265 | 0,5984 | 0,2145 | 0,5667 | 0,0120 | 0,03172 |

## 20. Fraktionierte Fällungen.[1])

Im theoretischen Teil haben wir die Gleichgewichte, welche in wässrigen Lösungen eines oder mehrerer Alkaloide auftreten, eingehend erörtert und darauf hingewiesen, dass, um dieselben auch rechnerisch verfolgen zu können, die Kenntnis der Löslichkeit und Affinitätskonstante erforderlich sei. Wir haben in dem vorhergehenden experimentellen Teil versucht, diese Konstanten möglichst genau zu ermitteln. Im folgenden wollen wir auf die Vorgänge bei der fraktionierten Fällung eines oder mehrerer Alkaloide aus ihrer salzsauren Lösung durch eine stärkere Base noch näher eingehen. Wir wollen mit Hilfe dieser Konstanten die dabei auftretenden Gleichgewichte berechnen und prüfen, ob die angestellten Berechnungen durch den Versuch bestätigt werden.

## 21. Fraktionierte Fällung eines Alkaloides.

Nehmen wir zuerst den einfachsten Fall, die Abscheidung eines Alkaloides aus salzsaurer Lösung mittelst Natronlauge, so gilt hierfür das auf Seite 20 Gesagte. Der Zustand einer Lösung, in welcher sich Alkaloid abgeschieden hat, wird durch das dort aufgestellte Schema 12 veranschaulicht und soll dies hier nochmals wiedergegeben werden. Dabei ist der Übersichtlichkeit halber die Dissoziation des gebildeten Chlornatriummolekel weggelassen und nur die hier in Betracht kommende Dissoziation des Alkaloides berücksichtigt.




[1]) Vergl. Th. Paul, Fraktionierte Fällungen organischer Säuren, Zeitschrift für physik. Chemie 14, 105 (1894).

In diesem Schema bedeutet:

r = Konzentration der nicht dissoziierten Molekel des Alkaloides,

s = Konzentration des Alkaloid-Jons,

t = „ des Hydroxyl-Jons,

bei dem Volumen v,

x = das am Boden liegende feste Alkaloid.

Hat sich Alkaloid abgeschieden, so ist die Lösung gesättigt. Die Stoffe r, s und t, welche sich in Lösung befinden, stehen in einem bestimmten Gleichgewicht miteinander und gelten hiefür nach dem von W. Ostwald aufgestellten Gesetz für binäre Elektrolyte[1]) die Beziehungen:

$$\frac{s}{v} \cdot \frac{t}{v} = k \cdot \frac{r}{v} \text{ oder}$$

$$s \cdot t = k\, r\, v \qquad (7)$$

Da in gesättigten Lösungen r stets denselben Wert hat, ausserdem das Volumen konstant ist, so kann die rechte Seite der Gleichung = Konst. gesetzt werden und man erhält:

$$s \cdot t = \text{Konst.} = C \qquad (8)$$

In gesättigten, rein wässrigen Alkaloidlösungen ist die Anzahl der Alkaloid-Jonen = der Anzahl der Hydroxyl-Jonen, folglich s = t und demnach:

$$s^2 = C \qquad (9)$$

Dieser Wert kann aus der Löslichkeit der Alkaloide in reinem Wasser und deren Affinitätskonstanten ermittelt werden. Im vorliegenden Fall, in dem ein Teil des Alkaloides durch Natronlauge ausgefällt wird, ist die Lösung ebenfalls gesättigt und muss auch hier das Produkt aus Alkaloid- und Hydroxyl-Jonen konstant sein.

Die Konzentrationen des Alkaloid- und Hydroxyl-Jons dagegen sind verschieden und nicht bekannt. Wir können dieselben aber in folgender Weise ermitteln.

[1]) Vergl. Seite 13.

Setzen wir für die am Anfang vorhandene gelöste Menge des Alkaloides M und für die durch Zusatz von Natronlauge hinzugekommene Menge Hydroxyl P, so erhalten wir für die Konzentration des Alkaloid-Jons s:

$$s = M - r - x$$

und für die Konzentration des Hydroxyl-Jons t:

$$t = P - r - x$$

Daraus folgt dann nach der Gleichung (8) $s \cdot t = C$:

$$(M - r - x)(P - r - x) = C \qquad (10)$$

Uns kommt es nun darauf an, aus dieser Gleichung zu berechnen, wieviel von dem betreffenden Alkaloid bei einer gegebenen Menge Natronlauge ausfällt. Da ausser x alle Werte bekannt sind, so ergibt sich für x den ausgefallenen Anteil:

$$x = \pm\frac{1}{2}\sqrt{4C + (P - M)^2} + \frac{P - 2r + M}{2} \qquad (11)$$

Von den beiden Wurzelwerten ist nur einer brauchbar und zwar derjenige, welcher mit Benützung des negativen Vorzeichens der Wurzel erhalten wird. Der positive Wert ergibt mehr als überhaupt gelöst wurde.

Die Fällungen geschahen im allgemeinen in der Weise, dass das Alkaloid in einem Erlenmeyer Kölbchen in der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst, Natronlauge in verschiedenen Mengen zugesetzt und dann mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde. Zur Herstellung völligen Gleichgewichts liess man 1 bis 3 Tage im Thermostaten bei 18° rotieren. Nach dieser Zeit wurde das ausgeschiedene Alkaloid im Goochschen Tiegel gesammelt und das Gewicht desselben nach dem Trocknen festgestellt.

Zu demselben Endzustand gelangte man auf einem andern Wege. Anstatt das Alkaloid in der äquivalenten Menge Säure zu lösen und zur Fällung eine bestimmte Menge Natronlauge zuzusetzen, wurde zu dem festen Alkaloid eine zur Lösung ungenügende Menge Säure zugegeben. Die erste Methode soll im folgenden mit A, die zweite mit B bezeichnet werden.

Die Berechnung der ausgefallenen Anteile wurde nach umstehender Gleichung ausgeführt, wie dies aus einem Beispiel zu ersehen ist.

2,00 Millimol Morphium = 0,6065 g seien in 2,00 Millimol Salzsäure = 20,00 cm³ $\frac{1}{10}$ n Salzsäure gelöst; nach Zusatz von 10,00 cm³ $\frac{1}{10}$ n Natronlauge = 1 Millimol sei das Volumen auf 150 cm³ gebracht.

In diesem Fall ist:

M = angewandtes Alkaloid = 0,002,
P = zugesetzte Natronlauge = 0,001.

Aus Tabelle 73 ergibt sich ferner:

C = Produkt der Jonen für 150 cm³ gesättigter Lösung $(0{,}000\,02218 \cdot 0{,}150)^2 = 0{,}000\,000\,000\,01107$,

v = Anzahl der nicht dissoziierten Molekel in 150 cm³ gesättigter Lösung $0{,}000\,4487 \cdot 0{,}150 = 0{,}000\,06732$.

Setzt man diese Werte in obige Gleichung ein, so erhält man:

$$x = 0{,}000\,9327 \text{ Mol}$$

und nach Multiplikation mit 303,25 dem Molekulargewicht von Morphium:

$$x = 0{,}2828 \text{ g Morphium.}$$

Gefunden wurde nach Methode A 0,2800 g, nach Methode B 0,2830 g Morphium.

In den folgenden zwei Tabellen sind die mit Morphium und Strychnin ausgeführten Fällungen zusammengestellt. Von jedem Alkaloid wurden 2 Millimol angewandt, das Volumen betrug stets 150 cm³. Die ausgefallenen Mengen stimmen mit den berechneten im allgemeinen gut überein. Nur bei Morphium in der 4. Reihe wurde ca. 6 mg zu wenig gefunden. Dies dürfte wohl auf einen minimalen Überschuss an Natronlauge zurückzuführen sein, da Morphium in Natronlauge löslich ist.

Tabelle 74.

Fällung von Morphium.

| Gewicht des aufgelösten Alkaloides | Zur Auflösung gebraucht $\frac{1}{10}$ n H Cl cm³ | Zur Fällung zugesetzt $\frac{1}{10}$ n Na OH cm³ | Zeitdauer der Rotation | Ausgefallene Menge gefunden g | Ausgefallene Menge berechnet g |
|---|---|---|---|---|---|
| **Methode A** | | | | | |
| 0,6065 g Morphium = 2 Millimol | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,1280 | 0,1313 |
| | „ | 10,00 | 2 „ | 0,2800 | 0,2828 |
| | „ | 15,00 | 2 „ | 0,4325 | 0,4344 |
| | „ | 20,00 | 3 „ | 0,5805 | 0,5861 |
| **Methode B** | | | | | |
| 0,6065 g Morphium = 2 Millimol | 10,00 | — | 3 Tage | 0,2830 | 0,2828 |

Fällung von Strychnin

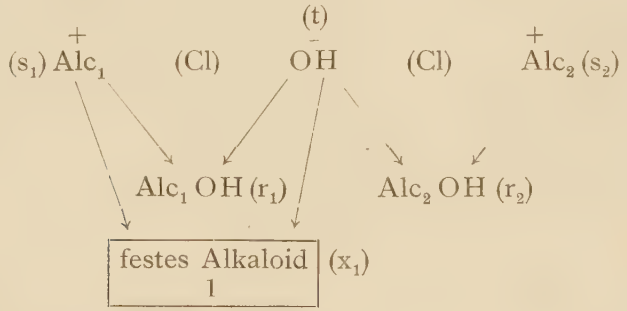
Methode A

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,6686 g Strychnin = 2 Millimol | 20,00 | 5,00 | 2 Tage | 0,1536 | 0,1563 |
| | „ | 10,00 | „ | 0,3227 | 0,3234 |
| | „ | 15,00 | „ | 0,4903 | 0,4904 |
| | „ | 20,00 | „ | 0,6540 | 0,6542 |
| **Methode B** | | | | | |
| 0,6686 g Strychnin = 2 Millimol | 10,00 | — | 1 Tag | 0,3220 | 0,3234 |

## 22. Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide.

Bei der fraktionierten Fällung zweier Alkaloide treten ähnliche Gleichgewichtszustände auf, wie bei der fraktionierten Fällung eines Alkaloides. Wir haben im theoretischen Teil S. 28 bei der Erörterung der Gleichgewichte zwischen zwei Alkaloiden in derselben Lösung ausgeführt, dass dabei zwei Phasen eintreten können, einmal, dass nur ein Alkaloid sich abscheidet, das andere Mal, dass beide Alkaloide sich ausscheiden.

Wir wollen zuerst auf die Phase näher eingehen, bei welcher sich nur ein Alkaloid abscheidet, und zu diesem Zweck das auf S. 28 aufgestellte Schema 15a heranziehen. Da für uns nur die Dissoziation der Alkaloide von Interesse ist, so sei der Übersichtlichkeit halber die Dissoziation der andern Stoffe weggelassen. Das Schema erhält dann folgende Gestalt:




In diesem Schema bedeutet:

$r_1$ = nicht dissoziierte Molekel des ersten Alkaloides,
$r_2$ = nicht dissoziierte Molekel des zweiten Alkaloides,
$s_1$ = das positive Jon des ersten Alkaloides,
$s_2$ = das positive Jon des zweiten Alkaloides,
t = das negative Hydroxyl-Jon,
$x_1$ = der ausgefallene Anteil des ersten Alkaloides.

Bei dieser Phase ist die Lösung in bezug auf das erste Alkaloid gesättigt. Wir erhalten nach dem bei der

fraktionierten Fällung eines Alkaloides Gesagten[1]) für die Konzentration des ersten Alkaloid-Jons, welches wir als $M_1$ bezeichnen wollen:

$$M_1 - r_1 - x_1$$

für die Konzentration des Hydroxyl-Jons, das wir wieder mit P bezeichnen nach obiger Gleichung:

$$P - r_1 - x_1 - r_2$$

und daraus dann die Gleichung:

$$(M_1 - r_1 - x_1)\ (P - r_1 - x_1 - r_2) = C_1 \qquad (12)$$

In bezug auf das zweite Alkaloid ist die Lösung nicht gesättigt und demnach $r_2$, der nicht dissoziierte Teil des zweiten Alkaloides, nicht konstant. Die Konzentration der Alkaloid-Jonen $M_2$ ist in diesem Fall:

$$M_2 - r_2$$

die des Hydroxyl-Jons dieselbe wie oben. Wir erhalten nach der Gleichung (7) für das zweite Alkaloid:

$$(M_2 - r_2)\ (P - r_1 - x_1 - r_2) = k r_2 v \qquad (13)$$

In diesen beiden Gleichungen ist $r_2$ und $x_1$ unbekannt. Die Berechnung von $x_1$, welche für uns allein von Wichtigkeit ist, ist ziemlich kompliziert.

Man verfährt hiebei am besten in der Weise, dass die zweite Gleichung (13) durch die erste (12) dividiert wird; dadurch fällt $P_1 - r_1 - x_1 - r_2$ weg, man erhält:

$$\frac{M_2 - r_2}{M_1 - r_1 - x_1} = \frac{k r_2 v}{C_1} \qquad (14)$$

Löst man nach $r_2$ auf, so ist:

$$r_2 = \frac{M_2 C_1}{C_1 + kv\,(M - r_1 - x_1)} \qquad (15)$$

Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir $x_1 + r_1 = y_1$ setzen, wir erhalten dann, wenn wir obige Gleichung (15) mit Gleichung (12) kombinieren:

$$(M_1 - y_1)\left(P - y_1 - \frac{M_2 C_1}{C_1 + kv\,(M_1 - y_1)}\right) \qquad (16)$$

[1]) Vergl. S. 122 und 123.

Durch Auflösen dieser Gleichung gelangt man schliesslich zu einer Gleichung dritten Grades, welche am einfachsten auf graphischem Wege gelöst wird.

Die Berechnung soll an einem Beispiel noch etwas näher ausgeführt werden.

Es seien 1 Millimol = 0,3943 g Brucin und 1 Millimol = 0,3393 g Papaverin in 20 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 10 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Natronlauge auf das Volumen 150 $cm^3$ gebracht. Da das Produkt der Jonen von Brucin grösser ist als von Papaverin, so wird sich Papaverin zuerst ausscheiden. Die Analyse des ausgefallenen Anteils ergab, dass nur Papaverin ausgefallen war. Wir setzen daher $M_1$ für Papaverin, $M_2$ für Brucin. Unbekannt ist $x_1$ und $r_2$. Es ist dann:

$M_1 = 0{,}001 \quad M_2 = 0{,}001 \quad P = 0{,}001 \quad v = 0{,}150$

nach Versuchsbedingung.

Ferner nach Tabelle 73:

$C_1 = (0{,}000\,005\,902 \cdot 0{,}150)^2 = 0{,}000\,000\,000\,000\,7838$ als Produkt der Jonen in 150 $cm^3$ gesättigter Papaverinlösung;

$r_1 = 0{,}000\,1252 \cdot 0{,}150 = 0{,}000\,01878$ als Anzahl der nicht dissoziierten Molekel in 150 $cm^3$ gesättigter Papaverinlösung;

$k_2 = 0{,}000\,000\,966$ = Affinitätskonstante von Brucin.

Unter Benützung dieser Werte erhält man nach obiger Gleichung:

$$y_1 = 0{,}000\,9193 - r_1 = 0{,}000\,9006\ x_1$$

und durch Multiplikation mit 339,25, dem Molekulargewicht des Papaverins:

**0,3127** g Papaverin.

Gefunden wurde, nach Tabelle 75, 0,3125 und 6,3130 g Papaverin.

Die Fällungen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie oben bei der fraktionierten Fällung eines Alkaloides näher angegeben ist. Zu jedem Versuch wurden je 1 Millimol der Alkaloide verwendet. Diese wurden in der äquivalenten Menge zusammen 2 Millimol = 20 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Salzsäure gelöst und dann im allgemeinen 0,5 Millimol = 5 $cm^3$ $\frac{1}{10}$ n Natronlauge zugesetzt. Das Volumen betrug stets 150 $cm^3$.

Nachdem das Gewicht des ausgefallenen Teils ermittelt war, musste noch festgestellt werden, ob sich nur ein Alkaloid, und welches von beiden sich ausgeschieden hatte. Dies geschah in der Art, dass in dem ausgefallenen Anteil der Stickstoff bestimmt wurde. Da der Stickstoffgehalt der beiden Alkaloide um ca. 3% differierte, so konnte aus dem auf Prozente umgerechneten Stickstoff auf die Art des ausgeschiedenen Alkaloids geschlossen werden. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des Gooch-schen Tiegels in dem von Paul[1]) angegebenen Apparat mit Chloroform, dem 10% Alkohol zugesetzt worden war, extrahiert. Durch Verdunsten des Chloroformalkohols bei ca. 50°, welches durch einen darübergeleiteten Luftstrom beschleunigt wurde, wurde das Alkaloid in fester Form wiedergewonnen. In dem Rückstand wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die ausgeführten Versuche zusammengestellt. Die ausgefallenen Anteile stimmen mit den berechneten im allgemeinen gut überein. Bei der Fällung von Morphium und Strychnin wurde ca. 1,5 Centigramm zu wenig gefunden. Dies kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass das Strychnin in einer Lösung von Morphium, welches ein amphoterer Elektrolyt ist, sich leichter löst, als in reinem Wasser.

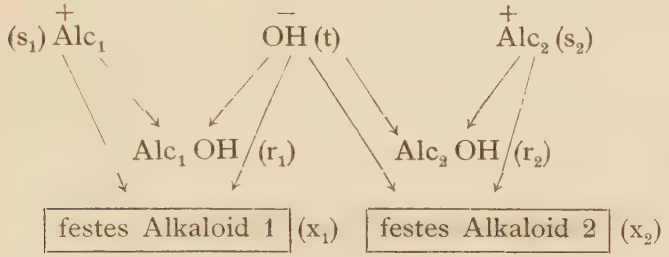
[1]) Zeitschrift für physikal. Chemie 14, 108 (1894).

## Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide, wobei nur ein Alkaloid ausfällt.

Tabelle 75.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewicht, Art und Stickstoffgehalt der verwendeten Alkaloide | Zur Lösung verwendet $\frac{1}{10}$ n HCl $cm^3$ | Zur Fällung zugesetzt $\frac{1}{10}$ n NaOH $cm^3$ | Zeitdauer der Rotation | Gewicht des ausgefallenen Alkaloides | | Stickstoffgehalt des ausgefallenen Teils % | Art des ausgefallenen Alkaloides |
| | | | | berechnet g | gefunden g | | |
| **Morphium und Cinchonin** | | | | | | | |
| 0,3033 g Morphium Stickstoff 4,63 % | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,1383 | 0,1350 | 9,43 | Cinchonin |
| 0,2943 g Cinchonin Stickstoff 9,54 % | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,1383 | 0,1370 | 9,64 | Cinchonin |
| **Papaverin und Strychnin** | | | | | | | |
| 0,3393 g Papaverin Stickstoff 4,14 % | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,1616 | 0,1625 | 4,17 | Papaverin |
| 0,3343 g Strychnin Stickstoff 8,40 % | 20,00 | 5,00 | 4 Tage | 0,1616 | 0,1627 | 4,10 | Papaverin |
| **Papaverin und Cinchonin** | | | | | | | |
| 0,3393 g Papaverin Stickstoff 4,14 % | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,2274 | 0,2225 | 4,12 | Papaverin |
| 0,2943 g Cinchonin Stickstoff 9,54 % | 20,00 | 5,00 | 3 Tage | 0,2274 | 0,2225 | 4,11 | Papaverin |
| **Papaverin und Brucin** | | | | | | | |
| 0,3393 g Papaverin Stickstoff 4,14 % | 20,00 | 5,00 | 2 Tage | 0,1595 | 0,1680 | — | Papaverin |
| 0,3943 g Brucinanhydrid Stickstoff 7,12 % | 20,00 | 10,00 | 3 Tage | 0,3127 | 0,3125 | 4,08 | Papaverin |
| | 20,00 | 10,00 | 4 Tage | 0,3127 | 0,3130 | 4,17 | Papaverin |
| **Morphium und Strychnin** | | | | | | | |
| 0,3033 g Morphium Stickstoff 4,63 % | 20,00 | 5,00 | 2 Tage | 0,1457 | 0,1310 | 8,27 | Strychnin |
| 0,3343 g Strychnin Stickstoff 8,40 % | 20,00 | 5,00 | 4 Tage | 0,1457 | 0,1290 | — | Strychnin |

Die zweite Phase, bei welcher beide Alkaloide gleichzeitig ausfallen, wird durch folgendes Schema veranschaulicht:




In diesem Schema bedeutet:

$r_1$ = nicht dissoziierte Molekel des ersten Alkaloides,
$r_2$ = „ „ „ des zweiten Alkaloides,
$s_1$ = das positive Jon des ersten Alkaloides,
$s_2$ = „ „ „ des zweiten Alkaloides,
$t$ = das negative Hydroxyl-Jon,
$x_1$ = der ausgefallene Anteil des ersten Alkaloides,
$x_2$ = „ „ „ des zweiten Alkaloides.

Die Lösung ist, wenn eine Ausscheidung beider Alkaloide stattgefunden hat, in bezug auf beide Basen gesättigt. $r_1$ und $r_2$, die nicht dissoziierten Anteile beider Alkaloide, sind bekannte konstante Grössen. Die beiden Gleichungen 12 und 13 nehmen daher folgende Form an:

$$(M_1 - r_1 - x_1)\,(P - r_1 - x_1 - r_2 - x_2) = C_1 \qquad (16)$$

$$(M_2 - r_2 - x_2)\,(P - r_1 - x_1 - r_2 - x_2) = C_2 \qquad (17)$$

Ausser $x_1$ und $x_2$ sind in diesen beiden Gleichungen alle Grössen bekannt. Bei der Berechnung von $x_1$ und $x_2$ verfährt man am besten in folgender Weise.

Man dividiert zuerst beide Gleichungen durcheinander, wodurch der Faktor $P - r_1 - x_1 - r_2 - x_2$ ganz herausfällt, und man erhält:

$$\frac{M_1 - r_1 - x_1}{M_2 - r_2 - x_2} = \frac{C_1}{C_2} \qquad (18)$$

oder, wenn $r_1 + x_1 = y_1$ und $r_2 + x_2 = y_2$ gesetzt wird:

$$\frac{M_1 - y_1}{M_2 - y_2} = \frac{C_1}{C_2} \qquad (19)$$

Löst man nach $y_1$ und $y_2$ auf, so ist:

$$y_1 = M_1 - \frac{C_1}{C_2}(M_2 - y_2) \text{ und} \qquad (20)$$

$$y_2 = M_2 - \frac{C_2}{C_1}(M_1 - y_1) \qquad (21)$$

Wie aus den Gleichungen ersichtlich ist, kommt es bei den Grössen $C_1$ und $C_2$ nur auf den Quotient derselben an. Für sich allein sind sie ausserordentlich klein und können dieselben vernachlässigt werden. Setzt man in der Gleichung:

$$(M_1 - r_1 - x_1)\,(P - r_1 - x_1 - r_2 - x_2) = C_1$$

$C_1 = 0$, so muss auch einer der Faktoren gleich Null werden, z. B.:

$$P - r_1 - x_1 - r_2 - x_2 = 0$$

oder wenn wir wie oben y einführen:

$$P - y_1 - y_2 = 0 \qquad (22)$$

Durch Einsetzen des entsprechenden Wertes für P und durch Kombination dieser Gleichung mit obigen Gleichungen erhält man dann $y_1$ und $y_2$ bezw. nach Abzug von $r_1$ und $r_2$ die ausgefallenen Anteile $x_1$ und $x_2$.

Die Berechnung soll an folgendem Beispiel durchgeführt werden:

Es seien 0,3033 g Morphium (1 Millimol) und 0,3343 g Strychnin (1 Millimol) in 20,00 cm³ (2 Millimol) $\frac{1}{10}$ n Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 15 cm³ (1,5 Millimol) $\frac{1}{10}$ n Natronlauge auf das Volumen 150 cm³ gebracht worden. Darnach ist:

$$M_1 = 0{,}001$$
$$M_2 = 0{,}001$$
$$P = 0{,}0015$$

Ferner ist nach Tabelle 73:

$C_1 = (0{,}000\,02218 \cdot 0{,}150)^2 = 0{,}000\,000\,000\,01107$ als Produkt der Jonen in 150 cm³ gesättigter Morphiumlösung.

$C_2 = (0{,}000\,01375 \cdot 0{,}150)^2 = 0{,}000\,000\,000\,004254$ als Produkt der Jonen in 150 cm³ gesättigter Strychninlösung.

$r_1 = 0{,}000\,4487 \cdot 0{,}150 = 0{,}000\,06732$ als Anzahl der nicht dissoziierten Molekel in 150 cm³ gesättigter Morphiumlösung.

$r_2 = 0{,}000\,2154 \cdot 0{,}150 = 0{,}000\,03222$ als Anzahl der nicht dissoziierten Molekel in 150 cm³ gesättigter Strychninlösung.

Setzt man in die Gleichung:

$$y_2 = M_2 - \frac{C_2}{C_1}\,(M_1 - y_1)$$

die entsprechenden Werte ein, so erhält man:

$$y_2 = 0{,}001 - 0{,}000\,3844 + 0{,}3844\ y_1$$

Benützt man jetzt die Gleichung (22) $P - y_1 - y_2 = 0$ und setzt für $y_2$ diesen Wert ein, so ergibt sich:

$$0{,}0015 - 0{,}001 + 0{,}000\,3844 - 1{,}3844\ y_1 = y_1 = \frac{0{,}000\,8844}{1{,}3844}$$

$$y_1 = 0{,}000\,639 \text{ Mol}$$

$$y_2 = 0{,}000\,861 \text{ Mol}$$

oder, da $y_1 = r_1 + x_1$ und $y_2 = r_2 + x_2$ ist:

$$x_1 = 0{,}000\,5717 \text{ Mol} = 0{,}1733 \text{ g Morphium},$$

$$x_2 = 0{,}000\,8287 \text{ Mol} = 0{,}2770 \text{ g Strychnin}.$$

Das Gesamtgewicht der ausgefallenen Alkaloide 0,4503.

Gefunden wurde 0,4485 und für die Anteile 0,1917 g Morphium und 0,2563 g Strychnin.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den vorhergehenden Fällungen. Der ausgefallene Teil setzte sich diesmal aus einem Gemenge zweier Alkaloide zusammen. Durch Wägen desselben wurde das Gesamtgewicht erhalten. Die einzelnen Anteile wurden aus dem Stickstoffgehalt des Gemenges indirekt ermittelt. Näheres hierüber findet sich Seite 42 bei der Bestimmung des Stickstoffs in den Alkaloiden.

Bei der fraktionierten Fällung von Morphium und Strychnin wurden noch zwei andere Wege eingeschlagen, um zu demselben Endzustand zu gelangen, und zwar wurde einmal das salzsaure Salz des Morphiums in Wasser gelöst und die reine Base Strychnin in fester Form zugesetzt (Methode C), das andere Mal das salzsaure Salz des Strychnins gelöst und festes Morphium hinzugefügt (Methode D).

## Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide, wobei beide Alkaloide ausfallen.

Tabelle 76.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zur Lösung verwendet $\frac{1}{10}$ n H Cl cm³ | Zur Fällung zugesetzt $\frac{1}{10}$ n Na O H cm³ | Zeitdauer der Rotation | Gesamtgewicht der ausgefallenen Alkaloide | | Anteile | |
| | | | berechnet g | gefunden g | berechnet g | gefunden g |
| **Papaverin und Strychnin.** Angewandt 0,3393 g Papaverin und 0,3343 g Strychnin; Volumen 150 cm³. | | | | | | |
| **Methode A.** | | | | | | |
| 20,00 | 10,00 | 2 Tage | 0,3275 | 0,3335 | 0,2862<br>0,0412 | 0,2845 Papaverin<br>0,0490 Strychnin |
| 20,00 | 15,00 | 2 Tage | 0,4890 | 0,4920 | 0,3033<br>0,1857 | 0,3118 Papaverin<br>0,1802 Strychnin |
| 20,00 | 15,00 | 3 Tage | 0,4890 | 0,4840 | 0,3033<br>0,1857 | 0,3118 Papaverin<br>0,1723 Strychnin |
| **Methode B.** | | | | | | |
| 10,00 | — | 2 Tage | 0,3275 | 0,3325 | 0,2862<br>0,0412 | 0,2697 Papaverin<br>0,0628 Strychnin |
| 10,00 | — | 3 Tage | 0,3275 | 0,3310 | 0,2862<br>0,0412 | 0,2686 Papaverin<br>0,0624 Strychnin |
| **Morphium und Cinchonin.** Angewandt 0,3033 g Morphium und 0,2943 g Cinchonin; Volumen 150 cm³. | | | | | | |
| **Methode A.** | | | | | | |
| 20,00 | 10,00 | 2 Tage | 0,2722 | 0,2740 | 0,0197<br>0,2525 | 0,0568 Morphium<br>0,2172 Cinchonin |
| 20,00 | 15,00 | 2 Tage | 0,4231 | 0,4240 | 0,1510<br>0,2721 | 0,1764 Morphium<br>0,2476 Cinchonin |
| 20,00 | 15,00 | 3 Tage | 0,4231 | 0,4265 | 0,1510<br>0,2721 | 0,1729 Morphium<br>0,2536 Cinchonin |
| **Methode B.** | | | | | | |
| 10,00 | — | 3 Tage | 0,2722 | 0,2770 | 0,0197<br>0,2525 | 0,0571 Morphium<br>0,2199 Cinchonin |

## Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide, wobei beide Alkaloide ausfallen.

Tabelle 77.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zur Lösung verwendet $\frac{1}{10}$ n H Cl cm³ | Zur Fällung zugesetzt $\frac{1}{10}$ n Na OH cm³ | Zeitdauer der Rotation | Gesamtgewicht der ausgefallenen Alkaloide | | Anteile | |
| | | | berechnet g | gefunden g | berechnet g | gefunden g |

### Morphium und Strychnin.

Angewandt 0,3033 g Morphium und 0,3343 g Strychnin; Volumen 150 cm³.

#### Methode A.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,00 | 10,00 | 3 Tage | 0,2944 | 0,2955 | 0,0608<br>0,2306 | 0,0953 Morphium<br>0,2003 Strychnin |
| 20,00 | 10,00 | 4 Tage | 0,2944 | 0,2910 | 0,0608<br>0,2306 | 0,0976 Morphium<br>0,1934 Strychnin |
| 20,00 | 10,00 | 5 Tage | 0,2944 | 0,2930 | 0,0608<br>0,2306 | 0,1002 Morphium<br>0,1928 Strychnin |
| 20,00 | 15,00 | 3 Tage | 0,4503 | 0,4480 | 0,1733<br>0,2770 | 0,1917 Morphium<br>0,2563 Strychnin |
| 20,00 | 15,00 | 4 Tage | 0,4503 | 0,4485 | 0,1733<br>0,2770 | 0,1965 Morphium<br>0,2520 Strychnin |

#### Methode B.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10,00 | — | 2 Tage | 0,2944 | 0,2930 | 0,0608<br>0,2306 | 0,09817 Morphium<br>0,1963 Strychnin |
| 10,00 | — | 3 Tage | 0,2944 | 0,2940 | 0,0608<br>0,2306 | 0,09868 Morphium<br>0,1968 Strychnin |

## Fraktionierte Fällung zweier Alkaloide, wobei beide Alkaloide ausfallen.

### Tabelle 78.

### Morphium und Strychnin.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Gewicht des aufgelösten Alkaloidsalzes und des zugesetzten Alkaloides | Zeitdauer der Rotation | Gesamtgewicht der ausgefallenen Alkaloide | | Anteile | |
| | | berechnet g | gefunden g | berechnet g | gefunden g |
| **Methode C.** | | | | | |
| 0,3757 g salzsaures Morphium 0,3343 g Strychnin | 4 Tage | 0,2944 | 0,2958 | 0,0608<br>0,2306 | 0,0745 Morphium<br>0,2212 Strychnin |
| | 5 Tage | 0,2944 | 0,2945 | 0,0608<br>0,2306 | 0,0783 Morphium<br>0,2165 Strychnin |
| | 6 Tage | 0,2944 | 0,2945 | 0,0608<br>0,2306 | 0,0836 Morphium<br>0,2112 Strychnin |
| **Methode D.** | | | | | |
| 0,4068 g salzsaures Strychnin 0,3033 g Morphium | 3 Tage | 0,2944 | 0,2930 | 0,0608<br>0,2306 | 0,1072 Morphium<br>0,1858 Strychnin |
| | 5 Tage | 0,2944 | 0,2920 | 0,0608<br>0,2306 | 0,1247 Morphium<br>0,1673 Strychnin |
| | 5 Tage | 0,2944 | 0,2918 | 0,0608<br>0,2306 | 0,1228 Morphium<br>0,1690 Strychnin |

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, stimmt das Gesamtgewicht der ausgefallenen Alkaloide in den meisten Fällen mit dem berechneten gut überein. Dies ist auch der Fall bei den Fällungen von Morphium und Strychnin, bei welchen man auf vier verschiedenen Wegen zu demselben Gleichgewicht gelangte. Die Anteile dagegen zeigen oft grössere Abweichungen. Da jedoch dieselben aus dem Stickstoffgehalt des Gemenges mittelst der indirekten Analyse berechnet wurden, so ist der Grund hiefür wohl darin zu suchen. Ein geringer Verlust an Stickstoff bei der Bestimmung, ist bei der Berechnung der einzelnen Anteile von ziemlichem Einfluss. Die durch die Analyse erhaltenen Stickstoffzahlen, aus denen die Anteile berechnet wurden, weichen von den aus den Anteilen berechneten nur um 1—2 mg ab. Eine Differenz von 1 mg verursacht bei den Anteilen schon eine solche von 1—2 cg, eine Differenz von 2 mg eine solche bis zu 6 cg.

Wenn daher auch die einzelnen Anteile mehr oder weniger differieren, so ist doch eine Übereinstimmung des Gesamtgewichts nicht zu verkennen und werden die Berechnungen in befriedigender Weise durch die Versuche bestätigt.

Zum Schluss wollen wir noch eine Berechnung durchführen, um zu zeigen, dass die theoretischen Betrachtungen auch für die Praxis von Wichtigkeit sind.

Bei der Gewinnung der Alkaloide aus den Pflanzen kommt es vor allem darauf an, aus einem Gemisch zweier oder mehrerer Alkaloide dieselben durch einmalige Fraktionierung möglichst zu trennen.

Nach dem vorhergehenden lässt sich, wenn wir die Zusammensetzung des Gemenges kennen, diejenige Menge Natronlauge berechnen, bei deren Zusatz ein Alkaloid möglichst rein abgeschieden wird.

Es kommt hierbei die Phase in Betracht, in welcher nur eine Base ausfällt.

Es haben demnach die folgenden zwei Gleichungen ihre Gültigkeit:

$$(M_1 - r_1 - x_1)\ (P - r_1 - x_1 - r_2) = C_1$$
$$(M_2 - r_2)\ (P - r_1 - x_1 - r_2) = k_2 r_2 v$$

$x_2$ ist noch gleich Null. Die Lösung ist aber in bezug auf beide Alkaloide gesättigt, mithin ist $r_2$ bekannt und kann $k_2 r_2 v$ = konst. = $C_2$ gesetzt werden. Setzt man ferner $x_1 + r_1 = y_1$, so erhält man folgende Gleichungen:

$$(M_1 - y_1)\ (P - y_1 - r_2) = C_1 \qquad (23)$$
$$(M_2 - r_2)\ (P - y_1 - r_2) = C_2 \qquad (24)$$

$y_1 = r_1 + x_1$ lässt sich aus Gleichung 21, da $y_2 = r_2$ und demnach bekannt ist, berechnen:

$$y_2 = r_2 = M_2 - \frac{C_2}{C_1}(M_1 - y_1) \qquad (25)$$

Substituiert man nun in der Gleichung $P - y_1 - y_2 = 0$ den berechneten Wert für $y_1$ und den bekannten für $y_2 = r_2$, so erhält man P, die zur Fällung nötige Menge Natronlauge.

Ist z. B. ein Gemenge von 5 Millimol Strychnin und 2,5 Millimol Brucin zu trennen, so löst man dasselbe zunächst in 7,5 Millimol = 7,5 cm³ $\frac{1}{n}$ Salzsäure und gibt ein gewisses Volumen $\frac{1}{n}$ Natronlauge hinzu, das sich wie folgt berechnet.

Die Fällung soll bei 300 cm³ stattfinden. Der Index 1 soll für Strychnin, 2 für Brucin gesetzt werden. Es ist demnach:

$M_1 = 0{,}005$
$M_2 = 0{,}0025$ nach Versuchsbedingung.

Da das Produkt der Jonen $C_2$ grösser ist als $C_1$, so wird $M_1$ Strychnin zuerst ausfallen. $x_2$ wird daher gleich

Null, $r_2$ ist aus der Tabelle 73 ersichtlich und beträgt für 300 cm³ gesättigter Brucinlösung $0{,}001297 \cdot 0{,}300 =$

$r_2 = 0{,}0003891$, ferner ist:

$r_1 = 0{,}0002155 \cdot 0{,}300 = 0{,}00006465$ als nicht dissoziierter, gelöster Anteil der gesättigten Strychninlösung.

$C_1 = (0{,}00001375 \cdot 0{,}300)^2 = 0{,}000000000001701$ als Produkt der Jonen in 300 cm³ gesättigter Strychninlösung.

$C_2 = (0{,}00003530 \cdot 0{,}300)^2 = 0{,}000000000001121$ als Produkt der Jonen in 300 cm³ gesättigter Brucinlösung.

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung (25) ein, so erhalten wir:

$$y_1 = \frac{0{,}0003891 - 0{,}0025 + 0{,}03296}{6{,}592} = 0{,}004679\ y_1$$

$$P = 0{,}004679 + 0{,}0003891 = 0{,}005068 \text{ Mol}$$

$$= 5{,}06 \text{ cm}^3 \frac{1}{n} \text{ Na OH.}$$

Zur möglichst vollständigen Fällung von Strychnin ist demnach 5,06 cm $\frac{1}{n}$ Natronlauge erforderlich.

Da $x_1 = y_1 - r_1$ ist, so beträgt die dabei ausgefallene Menge Strychnin:

$$0{,}004679 - 0{,}00006465 = 0{,}004614 \times 334{,}3$$

$$= 1{,}54 \text{ g Strychnin.}$$

Wir haben demnach durch einmalige Fraktionierung 92,36 %, d. h. nahezu das gesamte Strychnin in reinem Zustand erhalten.

# IV. Schlusssätze.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Die Guning'sche Modifikation der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung ist mit einiger Abänderung für die Bestimmung des Stickstoffs in den Alkaloiden verwendbar.
2. Die Löslichkeit sämtlicher Alkaloide wurde geringer gefunden, als in der Literatur angegeben ist. Am leichtesten löslich ist Brucin, am schwersten Narkotin. Brucin löst sich in Wasser von 18° in dem Verhältnis 1 : 1610; Narkotin in dem Verhältnis 1 : 57687.
3. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit gesättigter wässriger Alkaloidlösungen ist ziemlich gering. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Brucinlösung beträgt bei 18° 5,13; die einer Cinchoninlösung bei 18° 23,59. Die Leitfähigkeiten der andern Alkaloide liegen dazwischen.
4. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen der salzsauren Salze der Alkaloide beträgt bei Verdünnungen über 1000 Litern 85,55 bis 88,98 bei 18°. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit bleibt bei Verdünnungen über 1000 Litern nahezu konstant. Die Alkaloide gehen demnach mit Salzsäure eine vollständige Salzbildung ein; eine Ausnahme macht das Narkotin, dessen salzsaures Salz in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten ist.
5. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaloid-Jonen in wässriger Lösung bei 18° liegen zwischen 21 und 24.
6. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Jons wurde in wässriger Lösung bei 18° zu 172, bei 25° zu 195 gefunden.

7. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons wurde in wässriger Lösung bei 18° zu 316,6, bei 25° zu 350,2 gefunden.
8. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit der Alkaloide in wässriger Lösung bei unendlicher Verdünnung liegt bei 18° zwischen 193 und 196.
9. Die Alkaloide sind schwächer als das Ammoniak. Am schwächsten ist das Narkotin, dann folgt Papaverin, Strychnin, Brucin, Morphium, Cinchonin und schliesslich Chinin. Die Affinitätskonstante des Narkotins beträgt bei 18°:

$$100\ k = 0{,}000008,$$

die des Chinins: $100\ k = 0{,}000172$.

10. In der gesättigten wässrigen Lösung der Alkaloide liegt der Dissoziationsgrad zwischen 4,24 % und 12,16 %.
11. Durch die fraktionierten Fällungen der Alkaloide werden die mit Hilfe der Affinitätskonstanten ausgeführten Berechnungen in befriedigender Weise bestätigt.
12. Je grösser die Differenz der Produkte aus Löslichkeit und Dissoziationsgrad ist, desto besser und vollkommener lassen sich die Alkaloide durch einmalige fraktionierte Fällung trennen.